

**Synthese polycyclischer Verbindungen
durch intramolekulare C-Alkylierung
von Triphenylphosphinalkylenen**

von
Rudolf Härtl
aus Komotau

1960



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Synthese polycyclischer Verbindungen
durch intramolekulare C-Alkylierung
von Triphenylphosphinalkylenen**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Rudolf Härtl
aus Komotau

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 9. Februar 1968

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W.Haupt

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H.J.Bestmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G.Hesse

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Hans Jürgen Bestmann, danke ich sehr für die Stellung des Themas, sein großes Interesse an der Durchführung der Arbeit und ihrer Förderung durch viele wertvolle Ratschläge und Anregungen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1965 bis November 1967 im Institut für Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg.

Meiner Mutter
in Dankbarkeit gewidmet

Inhaltsverzeichnis

A. Einleitung	1
B. Intramolekulare Ringschlußreaktionen	2
1. Intramolekulare Wittig-Olefinierung	2
2. Intramolekulare Acylierung	3
3. Intramolekulare Alkylierung	4
C. Eigene Arbeiten	7
1. Darstellung von monoquartären Phosphoniumsalzen	7
2. Ringschlußreaktionen unter Ausschluß von Wasser	10
2.1. Indan und Derivate	10
2.2. Acenaphthen und Derivate	14
2.3. Pyracen	15
2.4. Tetralin und Derivate	16
2.5. 1,2,3,4-Dibenzocycloheptadien-1,3 und Derivate	20
2.6. 1,2,4,5-Dibenzocycloheptadien-1,4	24
2.7. Übersicht über Darstellungsmöglichkeiten für Alkyliden-cycloalkane	26
3. Verseifung der Monophosphoniumsalze von	29
3.1. o-Xylylendibromid	29
3.2. o-(2-Bromäthyl)-benzylbromid	31
3.3. o-(3-Brompropyl)-benzylbromid	34
3.4. 1,8-Di-(brommethyl)-naphthalin	36
3.5. 2,2'-Di-(brommethyl)-diphenyl	37
3.6. 2-Brommethyl-2'-(2-bromäthyl)-diphenyl	38
3.7. Zusammenfassung	38
3.8. Übersicht über andere Reaktionen mit Yliden im wäßrigen Medium	40
4. Pyrolyse von cyclischen Phosphoniumsalzen	41
4.1. Darstellung cyclischer Phosphoniumsalze	41

4.2. Ihre Pyrolyse zu Olefinen bezw. Aromaten	42
4.2.1. Inden	43
4.2.2. 1,2-Dihydronaphthalin	44
4.2.3. Acenaphthylen	45
4.2.4. Phenanthren	46
D. Beschreibung der Versuche	47
E. Zusammenfassung	76

A. Einleitung

Monoquartäre Phosphoniumsalze, die sich unter bestimmten Voraussetzungen aus Dihalogeniden und Triphenylphosphin herstellen lassen, ermöglichen durch Reaktion mit starken Basen die Synthese polycyclischer Verbindungen.

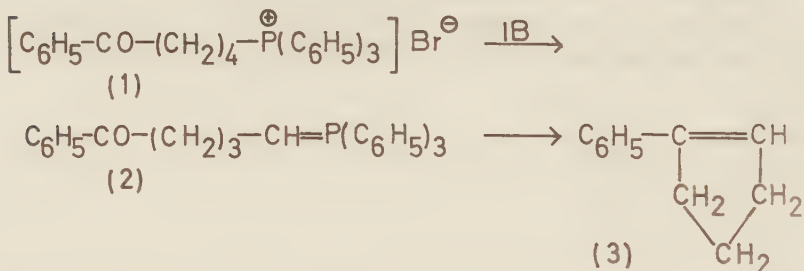
Hierbei tritt als Zwischenprodukt ein zum Ringschluß befähigtes Triphenylphosphin-alkylen auf. Es geht durch intramolekulare C-Alkylierung in ein cyclisches Phosphoniumsalz über, das sich bei der Pyrolyse zu einem Cycloolefin zersetzt. Es kann aber auch in ein neues Ylid überführt werden, das mit Wasser zu einem Cycloalkan, mit einer Carbonylverbindung zu einem Cycloolefin mit exocyclischer Doppelbindung reagiert.

In besonders günstig gelegenen Fällen gelingt es, den Ringschluß des offenkettigen, hydrolyseempfindlichen Triphenylphosphin-alkylens auch im wäßrigen Medium durchzuführen.

B. Intramolekulare Ringschlußreaktionen

1. Intramolekulare Wittig-Olefinierung

Acht Jahre nach der Entdeckung der intramolekularen Reaktion von Triphenylphosphin-alkylenen mit Aldehyden und Ketonen, der Wittig-Reaktion ¹⁾, wurde sie erstmals intramolekular durchgeführt. T.I. Bieber und E.H. Eismann ²⁾ stellten ein hierfür geeignetes Molekül, das sowohl die Ylid- als auch die Carbonylgruppe enthält (2), durch Umsetzung von Triphenyl-(4-benzoyl-1-butyl)-phosphoniumbromid (1) mit Natriummethylat in absolutem Methanol dar. Unter Abspaltung von Triphenylphosphinoxid entsteht nach kurzer Zeit in 24%iger Ausbeute das substituierte Cycloolefin (3).

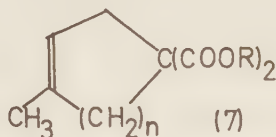
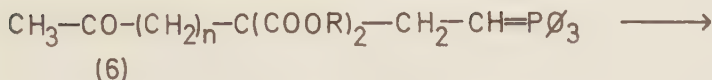
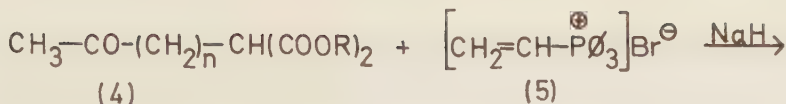


Ein in gleicher Weise zum Ringschluß befähigtes Molekül (6) synthetisierten E.E. Schweizer und G.J. O'Neill ³⁾ durch Reaktion von Ketodicarbonsäureestern (4) mit Vinyl-triphenylphosphoniumbromid (5) in Gegenwart von Natriumamid in absolutem Äther. Die intramolekulare Reaktion führte unter Verlust von Triphenylphosphinoxid in 69%iger Ausbeute zu einem substituierten Cyclopenten (7, n = 1), in 51%iger Ausbeute zu einem substituierten Cyclohexen (7, n = 2).

1) G. Wittig und G. Geissler, Liebigs Ann. Chem. 580, 44 (1953).

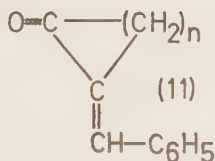
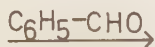
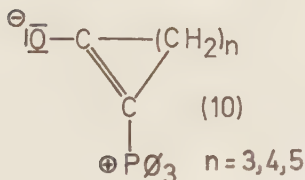
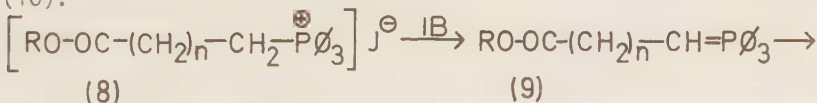
2) T.I. Bieber und E.H. Eismann, J. org. Chem. 27, 678 (1962).

3) E.E. Schweizer und G.J. O'Neill, J. org. Chem. 30, 2082 (1965).



2. Intramolekulare Acylierung

Die erfolgreichen Versuche zur Acylierung von Yliden mit Estern, Thioestern und Säurechloriden ^{4,5)} regten ebenfalls zur intramolekularen Anwendung an. H.O. House und H. Babad ⁶⁾ setzten Äthoxycarbonyl-phosphoniumsalze (8, R = C₂H₅) mit Kalium-*t*-butanolat in absolutem *t*-Butanol zu Yliden (9) um. Diese schließen in einem der Dieckmann-Kondensation vergleichbaren Mechanismus den Ring zu einem stabilen α -Ketocycloalkylydenphosphoran (10).



Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd führte zum cyclischen Keton (11), das in α -Stellung eine exocyclische Doppelbindung trägt.

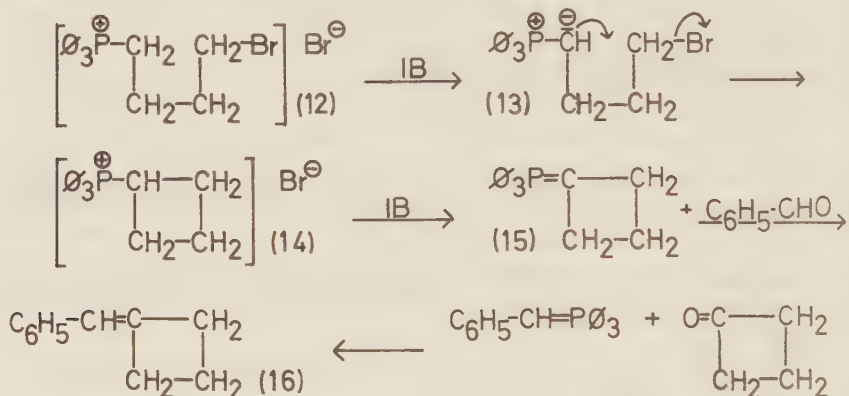
4) H.J. Bestmann, Tetrahedron Letters No. 4, 7 (1960).

5) H.J. Bestmann und B. Arnason, Tetrahedron Letters No. 14, 455 (1961).

6) H.O. House und H. Babad, J. org. Chem. 28, 90 (1963).

3. Intramolekulare C-Alkylierung

A. Mondon ⁷⁾ vermutete, daß das durch Einwirkung von einem Äquivalent Phenyllithium auf 4-Brombutyl-triphenylphosphoniumbromid (12) gebildete Ylid (13) sich durch intramolekulare C-Alkylierung in Cyclobutyl-triphenylphosphoniumbromid (14) umlagert. Diese Annahme konnte folgendermaßen bewiesen werden: Durch Umsetzung mit einem weiteren Äquivalent Base entsteht ein tiefrotes Ylid (15), das mit Benzaldehyd zu Triphenylphosphinoxid und Benzyliden-cyclobutan (16) reagiert ^{8,9)}.



Zum Strukturbeweis wurde diese Verbindung auch aus Triphenylphosphin-benzyliden und Cyclobutanon synthetisiert.

Durch die gleiche Folge von Reaktionen konnten K. Sisido und K. Utimoto ¹⁰⁾ aus 3-Brompropyl-triphenylphosphoniumbromid den Cyclopropanring aufbauen.

Die Synthese von 5- und höhergliedrigen Ringen nach dieser Methode scheiterte aber zunächst daran, daß aus den zugrundeliegenden ω,ω -Dibromalkanen nur Gemische der mono- und diquartär-

7) A. Mondon, Liebigs Ann. Chem. 603, 115 (1957).

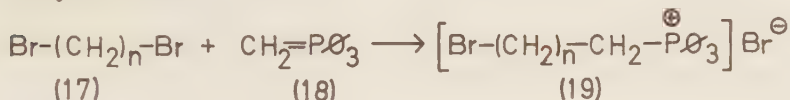
8) H. Häberlein, Dissertation, T.H. München (1964).

9) K.V. Scherer Jr. und R.S. Lunt, J. org. Chem. 30, 3215 (1965).

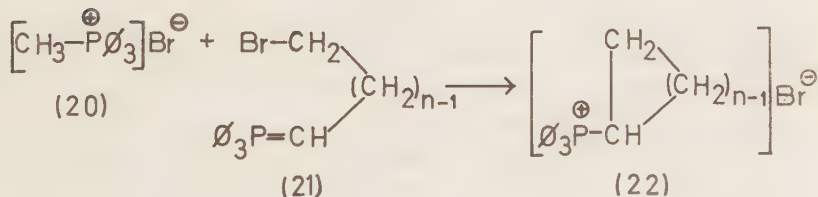
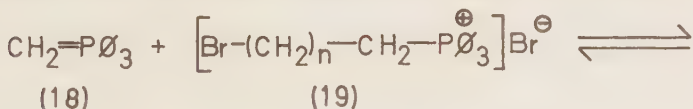
10) K. Sisido und K. Utimoto, Tetrahedron Letters No. 28, 3267 (1966).

ren Salze entstehen, deren Trennung noch nicht gelang. Erst in der aromatischen Reihe können 5-, 6- und 7-Ringe nach diesem Reaktionsprinzip geschlossen werden, wie in dieser Arbeit gezeigt werden soll.

Die gesuchten aliphatischen Monophosphoniumsalze treten aber als nicht isolierbare Zwischenprodukte bei der Umsetzung von einem Mol Dihalogenid (17) mit zwei Mol Triphenylphosphin-methylen (18) auf ¹¹⁾.



Das Salz (19) reagiert mit dem im Überschuß vorhandenen Triphenylphosphin-methylen sofort in einer Gleichgewichtsreaktion zu Methyltriphenylphosphoniumbromid (20) und einem neuen Ylid (21). Die Ursache dieser "Umylidierung" ¹²⁾ ist die Tatsache, daß Phosphoniumsalze als Brönsted-Säuren und Phosphinalkylene als korrespondierende Basen aufzufassen sind. Es kommt zur Ausbildung eines echten Gleichgewichts, das sich in Richtung der Bildung des am wenigsten sauren Phosphoniumsalzes und des am schwächsten basischen Phosphin-alkylens verschiebt.



11) H.J. Bestmann und E. Kranz, Angew. Chem. 79, 95 (1967).

12) H.J. Bestmann, Chem. Ber. 95, 58 (1962).

Das neue Ylid (21) geht durch intramolekulare C-Alkylierung in das cyclische Phosponiumsalz (22) über, das ausfällt, wodurch das Gleichgewicht völlig nach rechts verschoben wird. Es kann wiederum in ein Ylid überführt werden, das mit Aldehyden unter Wittig-Olefinierung reagiert.

C. Eigene Arbeiten

1. Darstellung von monoquartären Phosphoniumsalzen

Um Ringschlüsse durch intramolekulare C-Alkylierung von Triphenylphosphin-alkylenen durchführen zu können, ist es nötig, aus Dihalogeniden monoquartäre Phosphoniumsalze herzustellen. In der aliphatischen Reihe gelingt dies aber nur bei Verbindungen der Formel $\text{Br}-(\text{CH}_2)_n-\text{Br}$ bis $n = 4$. Mit wachsender Kettenlänge entstehen Gemische aus mono- und diquartärem Salz, wobei letzteres immer mehr überwiegt. Eine präparative Trennung gelang bisher noch nicht.

Monophosphoniumsalze werden im allgemeinen in wenig polaren Lösungsmitteln wie Benzol, Xylol und Decalin erzeugt, da sie hierin unlöslich sind, ausfallen und sich somit einem weiteren Angriff durch Triphenylphosphin entziehen¹³⁾. Dementsprechend muß man zur Darstellung der bisfunktionellen Salze stärker polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Nitrobenzol wählen, die das monofunktionelle Salz in Lösung halten und auch höhere Reaktionstemperaturen erlauben.

Wenn also in der obigen Reihe von 1,5-Dibrompentan an in steigendem Maße die Bisphosphoniumsalze entstehen, so ist anzunehmen, daß sich die zugehörigen Monophosphoniumsalze immer besser in Benzol lösen, da ja die aliphatische Seitenkette am vierbindigen Phosphor immer länger wird.

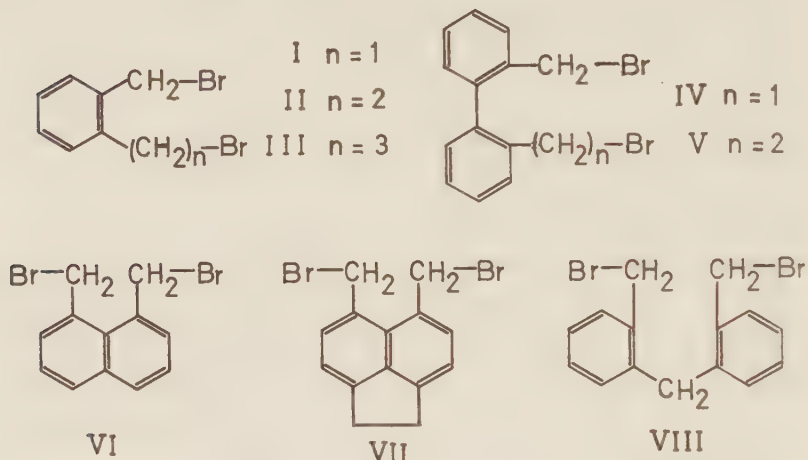
Vielleicht spielt hierbei aber noch ein anderer, wenn auch untergeordneter Effekt eine Rolle. Bei der Reaktion von 1,2-Dibromäthan ($n_{\oplus} = 2$) mit Triphenylphosphin entsteht das Salz $[\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}\phi_3]^+\text{Br}^-$. Man kann sich vorstellen, daß der induktive Effekt des positiven Phosphors den Austritt eines negativ geladenen Bromions erschwert, so daß die Bildung eines Bisphosphoniumsalzes nur schwer möglich ist. Mit wachsender Kettenlänge wird dieser Einfluß immer geringer und kommt bei $n = 5$ nicht mehr zur Wirkung.

Sind aber in der Formel $\text{Br}-(\text{CH}_2)_n-\text{Br}$ das zweite und eines oder

13) K. Friedrich und H.G. Henning, Chem. Ber. 92, 2756 (1959).

mehrere der nachfolgenden Kohlenstoffatome Glieder eines aromatischen Ringsystems, so kann $n = 7$ werden.

Es konnten von folgenden Verbindungen monoquartäre Phosphoniumsalze hergestellt werden:



Bei I, VI und VII dürften sterische Gründe mitverantwortlich sein, daß das voluminöse Triphenylphosphinmolekül kein zweites Mal angreifen kann. In II, III und V ist das Halogenatom der kernständigen Brommethylgruppe gegenüber der 2-Bromäthyl- bzw. 3-Brompropylgruppe das weitaus reaktionsfähigere, so daß es bevorzugt angegriffen wird. Beide Deutungen sind aber bei IV und VIII nicht möglich, so daß die Ursache wahrscheinlich nur die Schwerlöslichkeit des Monophosphoniumsalzes sein kann. Die Umsetzung mit Triphenylphosphin im Molverhältnis 1:1 wird meist im Verlauf einiger Stunden in siedendem Benzol durchgeführt. Die Salze aus den Dibromiden V und VIII zeigen bessere Analysenergebnisse, wenn die Umsetzung bei 20° in Benzol bzw. 0° in Toluol innerhalb mehrerer Tage ablaufen kann. Die Verbindung VII reagiert mit Triphenylphosphin in siedendem Benzol zu einem gelbbraunen, zähen Öl, das nicht zur Kristallisation gebracht werden kann. Ebenso fallen bei Raumtemperatur nur schmierige Produkte an. Erst bei Verwendung von Toluol als Lösungs-

mittel scheiden sich bei 0° im Verlauf mehrerer Wochen Kristalle ab.

Tabelle I

Übersicht über die aus Dibromiden durch Reaktion mit Triphenylphosphin im Molverhältnis 1:1 dargestellten monoquartären Phosphoniumsalze

Ausgangsverbindung	Fp. in °C	Ausbeute in % d.Th.
o-Xylylendibromid	238 - 240	91,0
o-(2-Bromäthyl)-benzylbromid	208 - 210	90,1
o-(3-Brompropyl)-benzylbromid	228 - 230	91,1
2,2'-Di-(brommethyl)-diphenyl	238 - 240	95,0
2-Brommethyl-2'-(2-bromäthyl)-diphenyl	240 - 242	68,1
1,8-Di-(brommethyl)-naphthalin	200 - 202	88,0
5,6-Di-(brommethyl)-acenaphthen	150 - 152	66,4
2,2'-Di-(brommethyl)-diphenylmethan	221 - 224	82,7

2. Ringschlußreaktionen unter Ausschluß von Wasser

2.1. Indan - Ringschluß

Beim Erhitzen äquimolarer Mengen von o-(2-Bromäthyl)-benzylbromid ^{14,15)} und Triphenylphosphin in Benzol kristallisiert das monoquartäre Phosphoniumsalz IX aus.

Das schwerlösliche Salz IX wird in absolutem t-Butanol suspendiert und unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß mit einem Mol Kalium-t-butanolat umgesetzt. Beim Zutropfen der Base entsteht momentan eine intensive Rotfärbung, die beim Schütteln verschwindet. Allerdings verläuft die Entfärbung immer langsamer, je mehr Base zugesetzt wird. Bei der Reaktion des Phosphoniumsalzes IX mit der Base bildet sich zunächst das Ylid X bzw. das im Gleichgewicht vorhandene Phosphoniumalkoholat XI ¹⁶⁾. Durch intramolekulare C-Alkylierung entsteht aus dem Ylid X das cyclische Phosphoniumsalz XII, ersichtlich an dem raschen Verschwinden der zuerst aufgetretenen roten Ylidfarbe. Es kann in guter Ausbeute isoliert werden (siehe Abschnitt 4.1.), was aber für die Weiterreaktion unnötig ist.

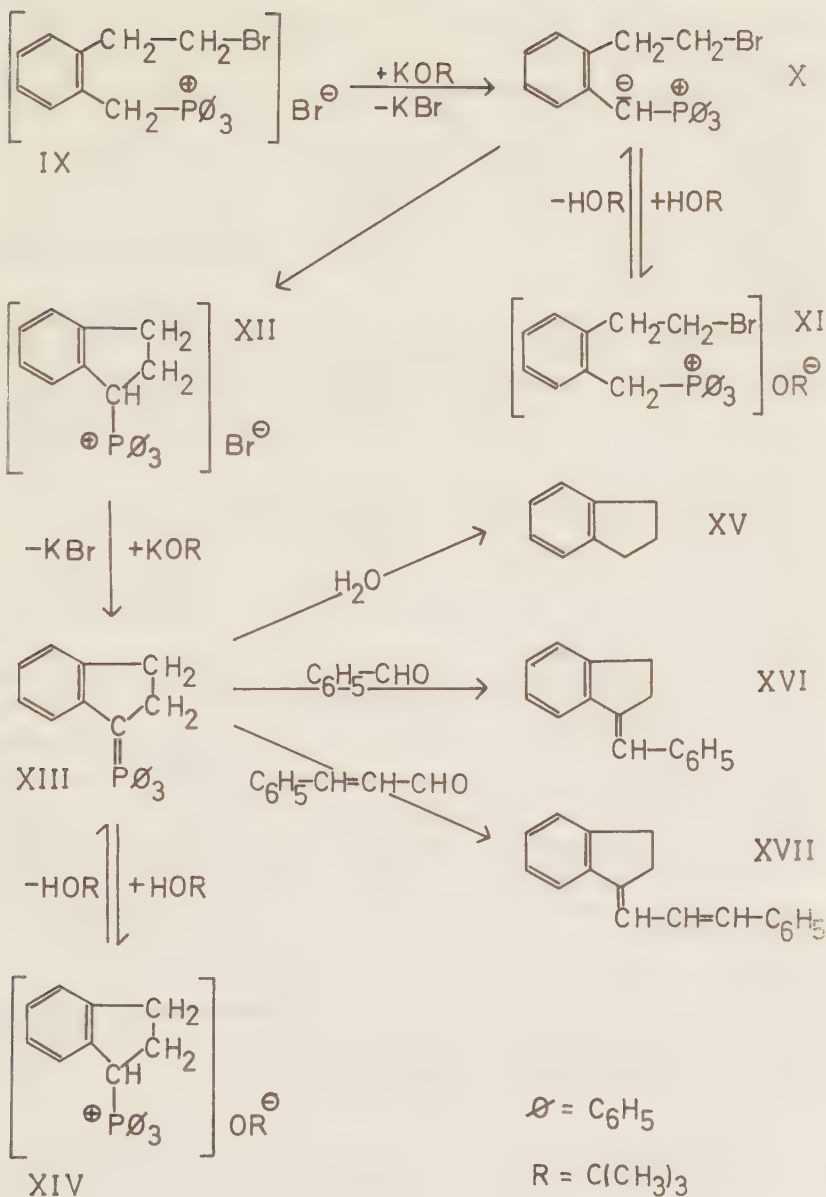
Sobald die erste Rotfärbung, verursacht durch einen Tropfen der basischen Lösung, verschwunden ist, liegen nebeneinander die Salze IX und XII vor. Im Verlauf der weiteren Basenzugabe verschiebt sich ihr Mengenverhältnis zu Gunsten des cyclischen Salzes XII. Dieses wird erst dann von dem alkalischen Reagenz angegriffen, wenn sich das Salz IX vollständig umgesetzt hat. Würde es schon vorher angegriffen, so entstünde schon weit vor der Zugabe von einem Mol Kalium-t-butanolat eine bleibende Rotfärbung, da das Ylid XIII über einen großen Zeitraum beständig ist.

Umsetzung mit einem weiteren Mol der Base führt zu dem dunkelroten cyclischen Ylid XIII bzw. dem Phosphoniumalkoholat XIV.

14) A. Rieche und E. Schmitz, Chem. Ber. 89, 1254 (1956).

15) A. Rieche und H. Groß, Chem. Ber. 95, 91 (1962).

16) G. Wittig und W. Haag, Chem. Ber. 88, 1654 (1955).



Durch Zugabe von Wasser wird das Phosphinalkylen zu Indan XV (Ausbeute 42,3 % d.Th.) und Triphenylphosphinoxid gespalten. Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd ergibt 1-Benzyliden-indan XVI (Ausbeute 28,0 % d.Th.) vom Fp. 71-72° (Fp.Lit.¹⁷⁾: 73-74°). Daneben entsteht noch eine größere Menge eines Gemisches nicht identifizierter Kohlenwasserstoffe.

Zum Konstitutionsbeweis des Benzyliden-Derivates wird die Verbindung mit Osmiumtetroxid-Perjodat¹⁸⁾ zu Benzaldehyd und Indanon-1 gespalten.

Beim Versuch, das mit Kalium-t-butanolat in t-Butanol dargestellte Ylid XIII mit Zimtaldehyd umzusetzen, wird 1-Cinnamyliden-indan XVII vom Fp. 104-105° erhalten (Ausbeute 24 % d.Th.); eine höhere Ausbeute (38 % d.Th.) wird erzielt, wenn die Reaktion mit festem Kalium-t-butanolat in absolutem Äther statt in absolutem t-Butanol abläuft.

Wittig-Reaktion mit Bernsteinaldehydsäure-äthylester führt zum entsprechenden ungesättigten Ester vom Kp. 132-140°/0,1 Torr (Ausbeute 48 % d.Th.). Durch Verseifung mit methanolischer Kalilauge wird die zugehörige Säure von Fp. 69-70° erhalten (Ausbeute 76 % d.Th.).

In den Protonenkernelnresonanz-Spektren der Verbindungen XVI und XVII ist bemerkenswert, daß sich im Bereich der aliphatischen Protonen ein einziges Signal bei 7,1 τ ohne jegliche Aufspaltung in ein Multiplett zeigt. Dies bedeutet, daß die beiden Protonenarten a und b weitgehend identisch sind. Das a-Kohlenstoffatom ist unmittelbar, das b-Kohlenstoffatom über ein konjugiertes System mit einem aromatischen Kern verbunden. Ein sehr geringer Unterschied ist allerdings in der größeren Linienbreite dieses Signals im Vergleich mit dem schärfer ausgeprägten Tetramethylsilan-Signal zu erkennen.

Als Beispiel dafür, daß auch wesentlich verschiedenere Protonen das gleiche Signal hervorrufen können, sei Spektrum Nr. 129 im "Varian NMR-Spectra-Catalog" erwähnt.

17) G. Witschard und C.E. Griffin, J. org. Chem. 29, 2335 (1964).

18) R. Pappo, D.S. Allen Jr., R.U. Lemieux und W.S. Johnson, J. org. Chem. 21, 478 (1956).

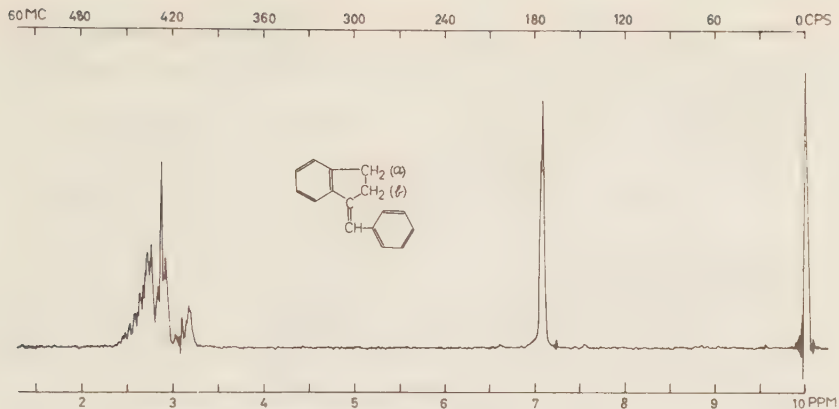


Abb.1: NMR-Spektrum von 1-Benzyliden-indan

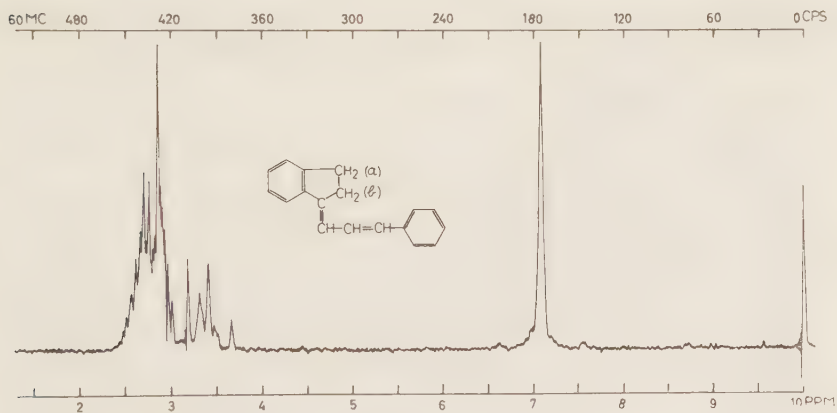
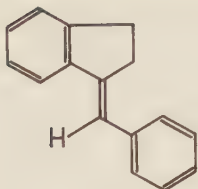


Abb.2: NMR-Spektrum von 1-Cinnamyliden-indan

Für das 1-Benzyliden-indan wird aufgrund der Ähnlichkeit seines UV-Spektrums mit dem von trans-Stilben die auf der folgenden Seite angegebene Struktur vorgeschlagen, in der die beiden Phenylkerne in Bezug auf die Doppelbindung transständig sind. In dieser Lage behindern sie sich gegenseitig am wenigsten. Durch Einbeziehung eines fünfgliedrigen Ringes wird die Phenylengruppe



in der Ebene der Äthylenbindung festgehalten, so daß sich eine bessere Konjugationsmöglichkeit ergibt.

Das UV-Spektrum des trans-Stilbens weist zwei Hauptbanden auf, die jeweils dreifach unterteilt sind. Der Hauptpeak der längerwelligen Bande liegt bei $295 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 29000$), der der kürzerwelligen Bande bei $228 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 16400$). Im UV-Spektrum des 1-Benzyliden-indans zeigen sich ebenfalls zwei Banden, die sogar vierfach unterteilt sind, mit den Hauptpeaks bei $318 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 28500$) und $230 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 13500$). Dagegen gleicht es überhaupt nicht dem Spektrum des cis-Stilbens, das zwei Banden aufweist, bei denen jegliche Feinstruktur fehlt. Mit den Werten $280 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 10450$) und $224 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 24400$) weicht es durch die Bandenlagen, besonders aber durch die Intensitätsverhältnisse, beträchtlich von den eben beschriebenen Spektren ab.

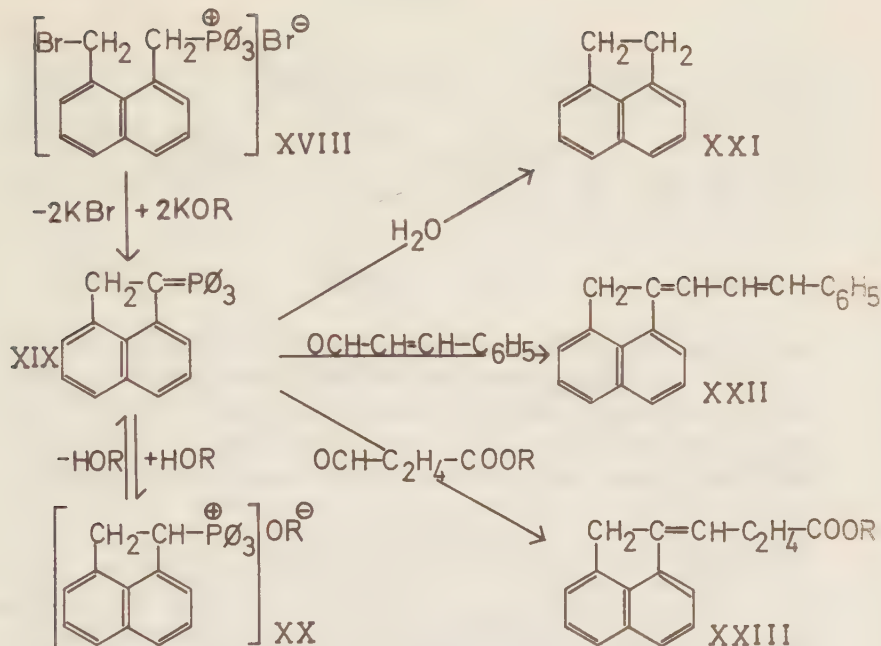
2.2. Acenaphthen - Ringschluß

Erhitzt man äquimolare Mengen von 1,8-Dibrommethyl-naphthalin ¹⁹⁾ und Triphenylphosphin in Benzol, so kristallisiert nach einigen Stunden das monoquartäre Phosphoniumsalz XVIII aus. Beim Zutropfen von zwei Mol einer Kalium-t-butanolat-Lösung zur Suspension dieses Phosphoniumsalzes in absolutem t-Butanol wird das Ylid XIX bzw. das hiermit im Gleichgewicht stehende Phosphoniumalkoholat gebildet. Im Verlauf der Cyclisierungsreaktion sind analoge Zwischenprodukte wie beim Indan-Ringschluß anzunehmen; es werden hier wie dort die gleichen Farberscheinungen beobachtet.

Durch Hydrolyse des gelborange gefärbten Ylids XIX erhält man den zugehörigen Grundkohlenwasserstoff. Das durch Wasserdampfdestillation vom Triphenylphosphinoxid abgetrennte Acenaphthen XXI wird in einer Ausbeute von 52,6 % d.Th. erhalten; ohne Umkristallisieren ergibt sich der Literaturschmelzpunkt 96° ²⁰⁾.

19) E.D. Bergmann und J. Szmuszkowicz, J. Amer. chem. Soc. 75, 2760 (1953).

20) C. Graebe und F. Bossel, Liebigs Ann. Chem. 290, 206 (1896).

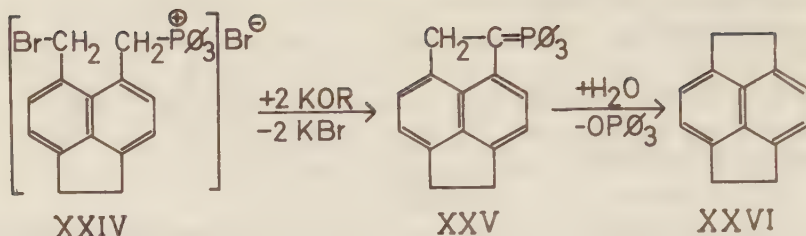


Durch Wittig-Reaktion mit Zimtaldehyd gelingt es, das exocyclische Dien XXII darzustellen. Cinnamyliden-acenaphthen wird in einer Ausbeute von 37 % d.Th. gewonnen, Fp. 116-117,5°. Umsetzung des Ylids XIX mit Bernsteinaldehydsäure-äthylester führt zum entsprechenden γ -ungesättigten Ester XXIII vom Kp. 125°/ 0,4 Torr in einer Ausbeute von 60 % d.Th. Durch Verseifung mit methanolischer Kalilauge erhält man die zugehörige Säure vom Fp. 112-114°, Ausbeute 42 % d.Th.

2.3. Pyracen - Ringschluß

5,6-Dibrommethyl-acenaphthen ²¹⁾ und Triphenylphosphin reagieren in Toluol bei 0 - 20° zum Phosphoniumsalz XXIV. Es wird in absolutem t-Butanol suspendiert und mit einer Lösung von zwei Mol Kalium-t-butanolat langsam versetzt, wobei über ein cycli-

21) L.A. Carpino und S. Göwecke, J. org. Chem. 29, 2824 (1964).



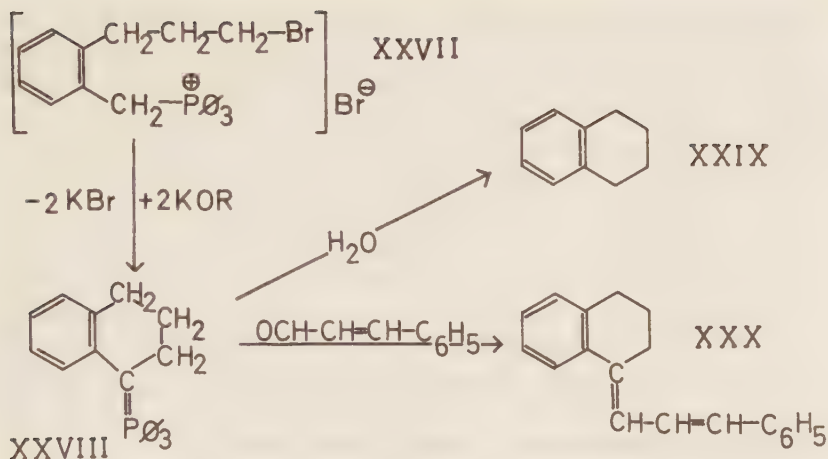
sches Salz das dunkelrote Ylid XXV entsteht. Es wird mit Wasser zersetzt. Ein gewisser Gehalt an Triphenylphosphin, vermutlich entstanden durch Hofmann-Abbau der offenkettigen oder cyclischen Verbindung, läßt sich durch Kochen mit Methyljodid entfernen. Durch Sublimation im Hochvakuum und Umkristallisieren aus Methanol erhält man in 21%iger Ausbeute Pyracen XXII vom Fp. 215-217°. Er beträgt 218-220° nach H.F. Richter und F.B. Stocker ²²⁾, denen die erste Synthese gelang. Eine Übersicht über ältere Versuche, die 5- und 6-Stellung des Acenaphthens durch eine Brücke von zwei C-Atomen zu verknüpfen, bringen M.C. Kloetzel und F.L. Chubb ²³⁾.

2.4. Tetralin - Ringschluß

Aus äquimolaren Mengen von Triphenylphosphin und o-(3-Brompropyl)-benzylbromid ¹⁵⁾ bildet sich beim Erhitzen in Benzol das monoquartäre Phosponiumsals XXVII. Die Suspension dieser Verbindung in absolutem t-Butanol wird mit zwei Mol Kalium-t-butanolat umgesetzt, wobei Ringschluß zum cyclischen Ylid XXVIII erfolgt. Die Hydrolyse führt zum Tetralin XXIX. Es kann allerdings nur unvollkommen aus dem Ansatz abgetrennt werden. Daher ist es zweckmäßiger, die Umsetzung im niedrig siedenden Äther durchzuführen. Da hierin sowohl das Phosponiumsals als auch das Kalium-t-butanolat praktisch unlöslich ist, findet als Base eine ätherische Lösung von Lithiumbutyl Verwendung.

22) H.J. Richter und F.B. Stocker, J. org. Chem. 24, 366 (1959).

23) M.C. Kloetzel und F.L. Chubb, J. Amer. chem. Soc. 72, 150 (1950).



Jetzt gelingt es, Tetralin in einer wesentlich besseren Ausbeute (66 % d.Th.) zu isolieren.

Für die Darstellung von Olefinen bereitet man aber das Ylid wieder in absolutem t-Butanol. Durch Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd wird 1-Benzyliden-tetralin XXX vom Kp. $125-130^\circ/0,2$ Torr gebildet (Ausbeute 72 % d.Th.); mit Zimtaldehyd entsteht 1-Cinnamyliden-tetralin, Fp. $103-104^\circ$ (Ausbeute 38 % d.Th.). Der Konstitutionsbeweis für beide Verbindungen kann durch Osmiumtetroxid-Natriumperjodat - Spaltung zu Benzaldehyd, Tetralon-1 und Glyoxal erbracht werden. Auch die Protonen-kernresonanzspektren sprechen für die angegebenen Strukturen. Es tritt eine ähnliche Erscheinung auf, wie wir sie in den beiden vorher beschriebenen Spektren der entsprechenden Indan-Derivate beobachten konnten.

Für die drei CH_2 -Gruppen des Sechsrings findet man nur zwei Signale, die sich gegenseitig in Multipletts aufspalten. Das Signal der b-Protonen liegt bei $8,25\tau$ und wird durch die vier benachbarten a- und c-Protonen in ein Quintett, das gemeinsame Signal der a- und c-Protonen bei $7,3\tau$ durch die dazwischen befindlichen b-Protonen in ein Triplet aufgespalten. Die Integration liefert in Übereinstimmung hiermit ein Flä-

60MC 480 420 360 300 240 180 120 60 0CPS

(a)
CH₂
(b)
CH₂
(c)
CH₂
CH=CH-CH₂-C₆H₅

2 3 4 5 6 7 8 9 10PPM

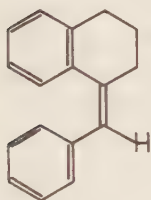
Auch hier rührt die weitgehende Ähnlichkeit der a- und c-Protonen, die in einem gemeinsamen Signal zum Ausdruck kommt, davon her, daß die a-Protonen einem direkt mit einem aromatischen Kern verbundenen C-Atom, die c-Protonen einem über ein konjugiertes System mit einem aromatischen Kern verbundenen C-Atom angehören.

Die obige Anschauung wird unterstützt durch das NMR-Spektrum des Indans, das von einem nach Abschnitt 3.2. dargestellten Produkt stammt (siehe Abb. 8). Im Indanmolekül sind zwei identische, kernständige CH_2 -Gruppen über eine weitere CH_2 -Gruppe verbunden. Diese völlig symmetrische aba-Anordnung ergibt aber, wie ein Vergleich der beiden Spektren lehrt, fast genau das gleiche Bild, wie die abc-Anordnung in den beiden von uns dargestellten exocyclischen Dienen (Abb. 3 und 4).

Im Gegensatz zum 1-Benzyliden-indan scheinen im 1-Benzyliden-tetralin die beiden Phenylkerne in Bezug auf die olefinische Doppelbindung cis-ständig zu sein. Das UV-Spektrum des cis-Stilbens weist nämlich nur zwei ungegliederte Banden bei $280 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 10450$) und $224 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 24400$) auf, unsere Verbindung hat ein Maximum bei $283 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 28300$) sowie zwei Schultern bei $225 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 19400$) und $219 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 21400$).

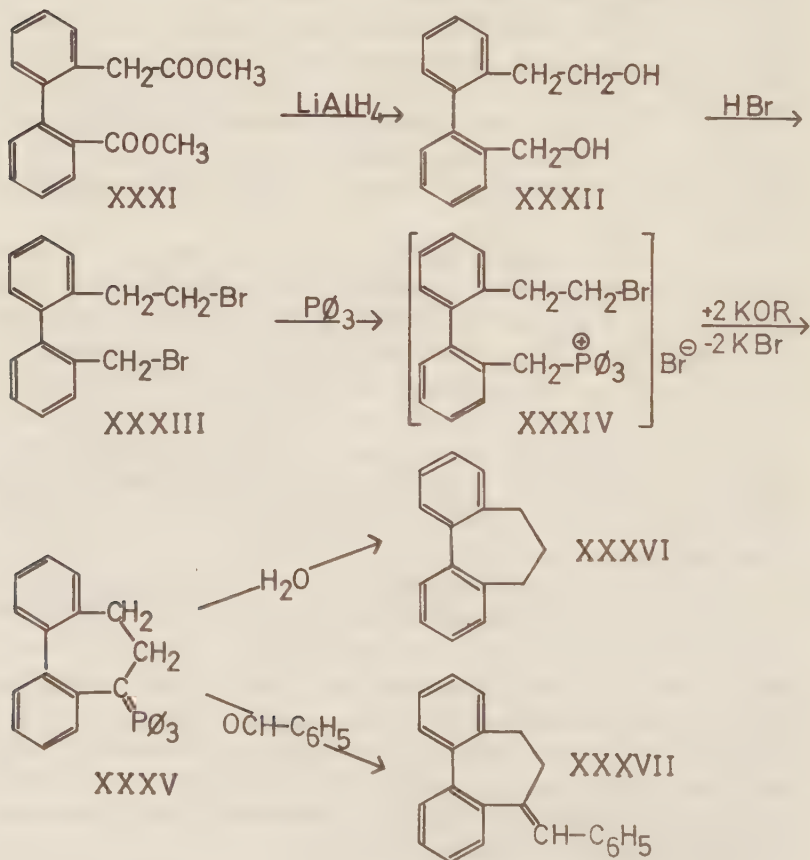
Das langwelligste Maximum, für das die sterischen Verhältnisse an der Äthylenbindung verantwortlich sind, läßt für beide Verbindungen die gleiche Lage und Struktur erkennen. Diese Bande weist bei cis-Stilben im Vergleich zu trans-Stilben eine geringere Intensität auf. Dies wird so erklärt, daß die gegenseitige Beeinflussung der ortho-Wasserstoffatome an den beiden Phenylkernen eine planare Einstellung des Moleküls verhindert, wodurch die Möglichkeit der Konjugation verschlechtert wird. Im 1-Benzyliden-tetralin ist aber durch Einbeziehung eines sechsgliedrigen Ringes die Phenylgruppe in der Ebene der olefinischen Doppelbindung bevorzugt festgehalten und somit die Drehung einer Phenylgruppe um die Achse der Einfachbindung verhindert. Hieraus resultiert eine verbesserte Möglichkeit zur Konjugation, die in der beobachteten höheren Intensität der Bande zum Ausdruck kommt.

Es sei erwähnt, daß 1-Benzyliden-tetralin ebenso wie cis-Stilben eine Flüssigkeit ist, während 1-Benzyliden-indan, für das eine trans-Anordnung der Phenyle angenommen wird, ebenso wie trans-Stilben kristallin auftritt.



2.5. 1,2,3,4-Dibenzocycloheptadien-1,3 - Ringschluß

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial benötigten, noch nicht beschriebenen Dibromids XXXIII wird der Ester XXXI ²⁴⁾ in ätherischer Lösung mit Lithiumalanat in einer Ausbeute von 92 % d.Th. zum Diol XXXII vom Fp. 99-100° reduziert. Dieses kann durch mehrstündiges Erhitzen mit einem großen Überschuß an 48%iger Bromwasserstoffsäure zum Dibromid XXXIII vom Kp. 155°/0,08 Torr umgesetzt werden. (Ausbeute 80,5 % d.Th.).



24) C.S. Marvel und L.A. Patterson, J. Amer. chem. Soc. 63, 2218 (1941).

Umsetzung mit Triphenylphosphin in äquimolaren Mengen führt in Benzol bei R.T. zur Bildung des monoquartären Phosphoniumsalzes XXXIV. Wird diese Verbindung in absolutem t-Butanol suspendiert und mit zwei Mol Kalium-t-butanolat zur Reaktion gebracht, so erhält man über ein cyclisches Phosphoniumsalz das cyclische Ylid XXXV.

Es reagiert mit Benzaldehyd zu 1,2,3,4-Dibenzo-5-benzyliden-cycloheptadien-1,3 XXXVII. Der Schmelzpunkt beträgt 112-113°, die Ausbeute 46 % d.Th.

Das NMR-Spektrum steht mit der angegebenen Struktur in Einklang. Das Signal der a-Protonen bei 7,25 τ wird durch die beiden benachbarten b-Protonen zu einem Triplet aufgespalten, das Anzeichen einer weiteren Aufspaltung trägt. Das Signal der b-Protonen erscheint bei 6,75 τ durch den Einfluß der beiden a-Protonen ebenfalls als Triplet, dessen einzelne Linien aber durch das olefinische c-Proton doppelt auftreten. Das Triplet bei 3,65 τ rührt vom c-Proton durch Kopplung mit den beiden b-Protonen her.

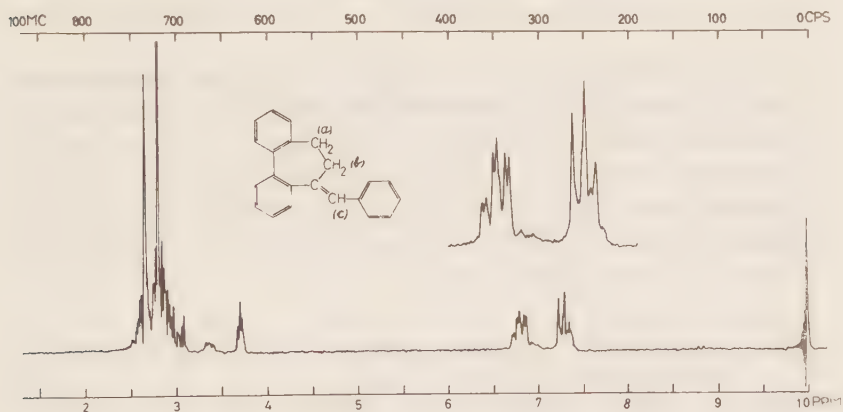


Abb.5: NMR-Spektrum von 1,2,3,4-Dibenzo-5-benzyliden-cycloheptadien-1,3

Umsetzung des cyclischen Ylids XXXV mit Zimtaldehyd führt in einer Ausbeute von 53,5 % d.Th. zu 1,2,3,4-Dibenzo-5-cinnamyliden-cycloheptadien-1,3; Kp. 140-150°/0,001 Torr.

Der Kohlenwasserstoff XXXVI wird durch Zersetzung des Ylids XXXV mit Wasser als farblose Flüssigkeit vom Kp. 100-110°/0,2 Torr erhalten (Ausbeute: 41 % d.Th.). Diese schon länger bekannte Verbindung wird teilweise als Flüssigkeit ²⁵⁾, meist aber als Festkörper vom Fp. 39,8-40,8° beschrieben ²⁶⁾. Nach einer anderen Mitteilung soll die Verbindung in zwei dimorphen Kristallformen vom Fp. 40° bzw. 54,5-55° existieren ²⁷⁾. In einer ausführlichen Untersuchung über die UV-Spektren von Biphenyl-derivaten ²⁸⁾ werden für diejenigen Moleküle, welche in o,o'-Stellung durch einen alicyclischen oder auch einen heterocyclischen Ring unter Bildung eines n-gliedrigen Systems ein zweites Mal miteinander verbunden sind, folgende Lagen der Diphenyl-Konjugationsbande angeführt:

n	m μ
6	260 - 264
7	243 - 256
8	235 - 239
9	231

Für 1,2,3,4-Dibenzocycloheptadien-1,3 liegt das Maximum der Absorption bei 247 m μ . Die von uns dargestellte Substanz absorbierte ebenfalls bei dieser Wellenlänge. Für das Benzyliiden-derivat wurde ein Wert von 250 m μ gemessen, und für das Cinnamylidenderivat von 239 m μ . Für diese Verschiebung in den kürzerwelligen Bereich wurde bis jetzt noch keine befriedigende Erklärung gefunden.

25) J.W. Cook, G.T. Dickson und J.D. Loudon, J. chem. Soc. (London) 1947, 746.

26) A.C. Cope und R.D. Smith, J. Amer. chem. Soc. 78, 1012 (1956).

27) H. Rapoport und A.R. Williams, J. Amer. chem. Soc. 71, 1774 (1949).

28) K. Mislow, M.A.W. Glass, R.E. O'Brien, P. Rutkin, D.H. Steinberg, J. Weiss und C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 84, 1455 (1962).

Im Kernresonanzspektrum des 1,2,3,4-Dibenzocycloheptadien-1,3 findet man erwartungsgemäß im aliphatischen Bereich 2 Protonenarten bei 7,55 τ und 7,85 τ im Verhältnis 2:1. Es ähnelt dem Spektrum des Indans (siehe Abb.8); Unterschiede werden u.a. verursacht durch den nichtebenen Bau des Siebenrings.

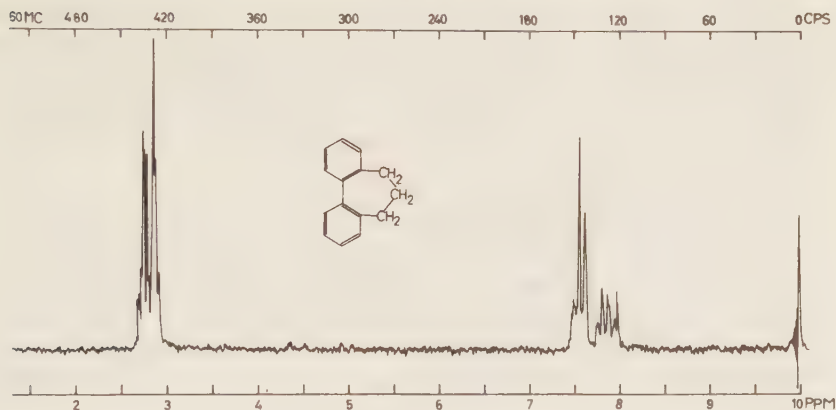


Abb.6: NMR-Spektrum von 1,2,3,4-Dibenzocycloheptadien-1,3

Im Massenspektrum tritt in Übereinstimmung mit dem berechneten Molekulargewicht der Molekularpeak bei 194 auf.

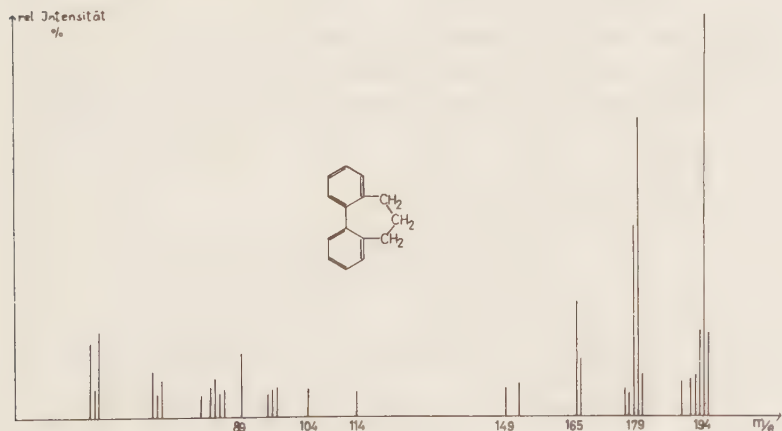
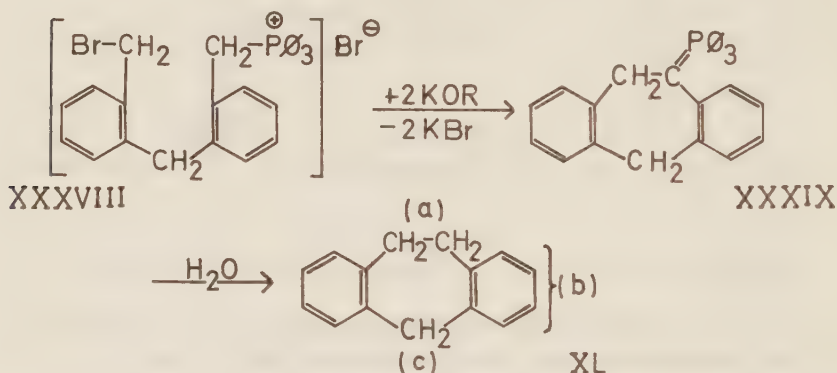


Abb.7: Massenspektrum von 1,2,3,4-Dibenzocycloheptadien-1,3

2.6. 1,2,4,5-Dibenzocycloheptadien-1,4 - Ringschluß

2,2'-Dibrommethyl-diphenylmethan ²⁹⁾ und Triphenylphosphin reagieren im Verlauf von 2 Wochen bei 0 - 25° in Toluol zum Phosphoniumsalz XXXVIII. Es wird in absolutem t-Butanol suspendiert und mit zwei Äquivalenten Kalium-t-butanolat zum orangeroten Ylid XXXIX umgesetzt. Durch die anschließende Zersetzung mit Wasser wird ein Rohprodukt erhalten, das nach chromatographischer Reinigung und Umkristallisieren aus Methanol einen Schmelzpunkt von 75-76° aufweist (Fp.Lit. ³⁰⁾: 77-78°). Die Ausbeute an XL beträgt 20,6 % d.Th.



Das NMR-Spektrum, das drei Singulets enthält, bestätigt die Struktur. Es erscheinen die a-Protonen bei 6,95τ, die b-Protonen bei 3,05τ, die c-Protonen bei 6,0τ.

29) E.D. Bergmann und Z. Pelchowicz, J. Amer. chem. Soc. 75, 4281 (1953).

30) C.D. Gutsche und H.E. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 77, 5933 (1955).

Tabelle II

Übersicht über die durch intramolekulare C-Alkylierung von Triphenylphosphin-alkylenen dargestellten polycyclischen Verbindungen.

eingesetztes Bishalogenid	Methode	isoliertes Endprodukt	Ausbeute in % d.Th.
o-(2-Bromäthyl)- benzylbromid	A	Indan	42,3
	A	1-Benzyliden-indan	28,1
	B	1-Cinnamyliden-indan	38
	A	7-(1-Indyliden)-butter- säure-äthylester	48
1,8-Di-(brommethyl)- naphthalin	A	Acenaphthen	52,6
	A	9-Acenaphthyliden- buttersäure-äthylester	60,5
	A	9-Cinnamyliden-acenaph- then	37,2
5,6-Di-(brommethyl)- acenaphthen	A	Pyracen	21,1
o-(3-Brompropyl)- benzylbromid	C	Tetralin	66
	A	1-Benzyliden-tetralin	72,2
	A	1-Cinnamyliden-tetralin	38
o-(Brommethyl)- o'-(2-bromäthyl)- diphenyl	A	1,2.3,4-Dibenzo-cyclo- heptadien-1,3	41,1
	A	1,2.3,4-Dibenzo-5-benzy- liden-cycloheptadien-1,3	46
	A	1,2.3,4-Dibenzo-5-cinna- myliden-cyclohepta- dien-1,3	53,5
2,2'-Di-(brommethyl)- diphenylmethan	A	1,2.4,5-Dibenzo-cyclo- heptadien-1,4	20,6

Anmerkungen zu Tabelle II (Seite 25)

Methode A: Das Monophosphoniumsalz des Bishalogenids wird in absolutem t-Butanol suspendiert und mit einer Lösung von Kalium-t-butanolat in absolutem t-Butanol versetzt.

Methode B: Das Monophosphoniumsalz wird in absolutem Äther suspendiert und mit festem Kalium-t-butanolat versetzt.

Methode C: Das Monophosphoniumsalz wird in absolutem Äther suspendiert und mit einer n-Butyllithium-Lösung versetzt.

In manchen Fällen gelang die Darstellung der cyclischen Verbindungen auch unter Verwendung von absolutem Methanol oder Äthanol als Lösungsmittel und Natriummethylat oder -äthylat als Base. Die Ylidlösungen sind dann nur noch schwach gelb gefärbt, weil das Ylid-Alkoholat-Gleichgewicht auf die Seite des farblosen Alkoholats verschoben ist. Daher kann die weiter oben beschriebene Entfärbung beim Übergang in das cyclische Phosphoniumsalz nur schlecht beobachtet werden.

Die Ausbeuten sind meist geringer als bei Anwendung von Kalium-t-butanolat und t-Butanol.

2.7. Darstellungsmöglichkeiten für Alkyliden-Cycloalkane

In der folgenden kurzen Übersicht sollen die bisher beschrittenen Wege zur Gewinnung von Alkyliden-cycloalkanen verglichen werden mit der Methode der intramolekularen C-Alkylierung von Triphenylphosphin-alkylenen mit anschließender Wittig-Reaktion, nach der wir diese exocyclischen Olefine synthetisieren konnten. Beim Versuch, diese Verbindungsklasse durch Wasserabspaltung aus tertiären Alkoholen zu gewinnen, wurde in fast allen Fällen eine Wanderung der Doppelbindung beobachtet ³¹⁾. Das exo-Isomere entstand dabei in geringerer Menge. Der gleiche Nachteil wird auch bei der Darstellung aus Amin-N-oxiden festgestellt ³²⁾. Bei der

31) E.L. Eliel, J.W. Mc.Coy und C.C. Price, J. org. Chem. 22, 1533 (1957).

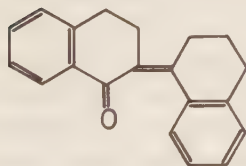
32) A.C. Cope, C.L. Bumgardner und E.E. Schweizer, J. Amer. chem. Soc. 79, 4729 (1957).

Pyrolyse von Carboxylaten ³³⁾ erfolgt zwar keine Olefinisomerisierung, es tritt aber bei der benötigten hohen Temperatur Aromatisierung des alicyclischen Ringsystems ein.

Da mittels der Wittig-Reaktion ¹⁾ eine spezifische Festlegung der Doppelbindung möglich ist, wurde versucht, auf diese Weise zu Alkyliden-cycloalkanen zu gelangen.

Für die Darstellung der Verbindung XLI bieten sich zwei Möglichkeiten an, wie das Formelbild auf der nächsten Seite zeigt. Der erste Weg, die Reaktion cyclischer Ketone mit Triphenylphosphin-benzyliden, wurde von G. Witschard und C.E. Griffin untersucht ³⁴⁾. Aus Indanon-1 konnte in einer Ausbeute von 9 % d.Th. 1-Benzyliden-indan XLIa erhalten werden. Diese Verbindung war schon früher in einer Ausbeute von 0,9 % d.Th. aus Indan und Natriumbenzylat in Gegenwart von Nickel in Benzylalkohol hergestellt worden ³⁵⁾.

Wurde statt Indanon-1 Tetralon-1 mit Triphenylphosphin-benzyliden zur Reaktion gebracht, so konnten zwar über 70 % d.Th.



an Triphenylphosphinoxid isoliert werden, so daß zu vermuten war, daß eine Wittig-Reaktion abgelaufen war. Die erwartete Verbindung XLIIb wurde aber nicht gefunden. Neben unumgesetzten Tetralon-1 erhielt man nur 2-(1-Tetryliden)-tetralon-1, das durch basenkatalysierte Kondensation

zweier Tetralonmoleküle entstanden war.

Die Verbindung XLIIb war schon vor einigen Jahren durch Wasserabspaltung aus einem durch eine Grignard-Reaktion dargestellten tertiären Alkohol gewonnen worden ³⁶⁾, offensichtlich aber zusammen mit dem isomeren 3,4-Dihydro-1-benzyliden-naphthalin.

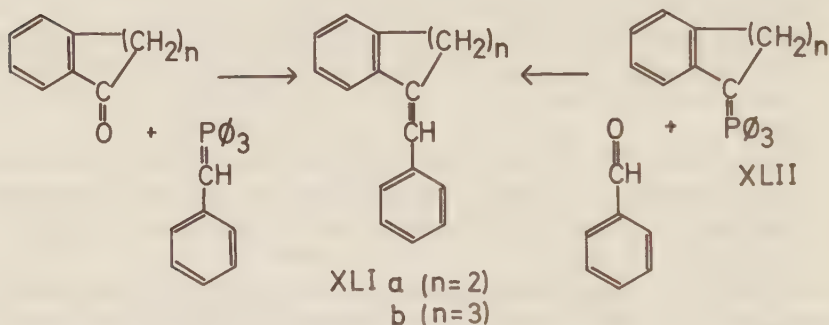
33) W.J. Bailey und R.A. Baylouny, J. org. Chem. 27, 3476 (1962).

34) G. Witschard und C.E. Griffin, J. org. Chem. 29, 2335 (1964).

35) S.S. Hirsch, D.H. Lorenz und E.I. Becker, J. org. Chem. 23, 1829 (1958).

36) H.A. Fahim, A.M. Fleifel und F. Fahim, J. org. Chem. 25, 1040 (1960).

Über die Zusammensetzung des Gemisches, das sie durch fraktionierte Destillation bei 180-183°/8 Torr in Form eines Öls in 70%iger Ausbeute erhielten, machten die Autoren keine Angaben. Sie führten es durch Dehydrierung mit Schwefel in 1-Benzyl-naphthalin über.

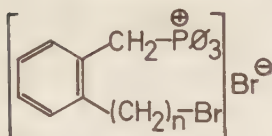


Die andere Möglichkeit zur Darstellung der Verbindungen XLIa und XLIIb wird in dieser Arbeit behandelt:

Durch intramolekulare C-Alkylierung von Triphenylphosphin-alkylenen können cyclische Phosphoniumsalze gewonnen werden, die durch Einwirkung von Kalium-t-butanolat in absolutem t-Butanol in die Ylide XLIIa und XLIIb übergehen. Anschließende Wittig-Reaktion mit Benzaldehyd führt zu den Verbindungen XLIa und XLIIb.

Durch diese Methode ist es also möglich, in eindeutiger Weise eine exo-Doppelbindung an ein cyclisches System anzugliedern, während bei anderen Synthesen Isomerisierungsreaktionen auftreten. Beim Versuch, diese Verbindungsklasse durch Wittig-Reaktion unter Zuhilfenahme eines cyclischen Ketons aufzubauen, wird bei Anwendung von Indanon-1 eine nur geringe Ausbeute erreicht, und mit Tetralon-1 erhält man nur das Kondensationsprodukt zweier Ketonmoleküle. Ausgehend von einem cyclischen Phosphoniumsalz sind wir aber in der Lage, ein cyclisches Ylid mit einem reaktionsfähigeren Aldehyd umzusetzen und damit höhere Ausbeuten zu erzielen. 1-Benzyliden-tetralin ist nur auf diese Weise zugänglich.

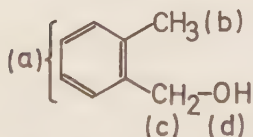
3. Verseifung von aus Dibromiden dargestellten Monophosphoniumsalzen



Es wurde zunächst das Verhalten von drei Salzen der angegebenen allgemeinen Formel mit $n = 1, 2$ und 3 gegen wäßrige Alkalien untersucht. Hierbei interessierte besonders die Möglichkeit eines Ringschlusses, wie er im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurde. Dort erfolgte allerdings die Reaktion unter Ausschluß von Wasser und Sauerstoff.

3.1. 1-Brommethyl-phenylen-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid)

Eine etwa 1,5%ige wäßrige, heiße Lösung dieses Salzes XLIII wird langsam mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Es tritt eine grüngelbe Trübung auf, die sich aber sehr schnell entfärbt. Beim Aufarbeiten erhält man eine Flüssigkeit vom Siedepunkt $120^\circ/15$ Torr. Sie erstarrt kristallin nach der chromatographischen Reinigung an Aluminiumoxid und weist einen Schmelzpunkt von $36,5-37^\circ$ auf (Fp.Lit. ³⁷⁾: 36°); die Ausbeute beträgt 81,9 % d.Th. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung weisen auf folgende Struktur hin, die durch das NMR-Spektrum bestätigt wird.

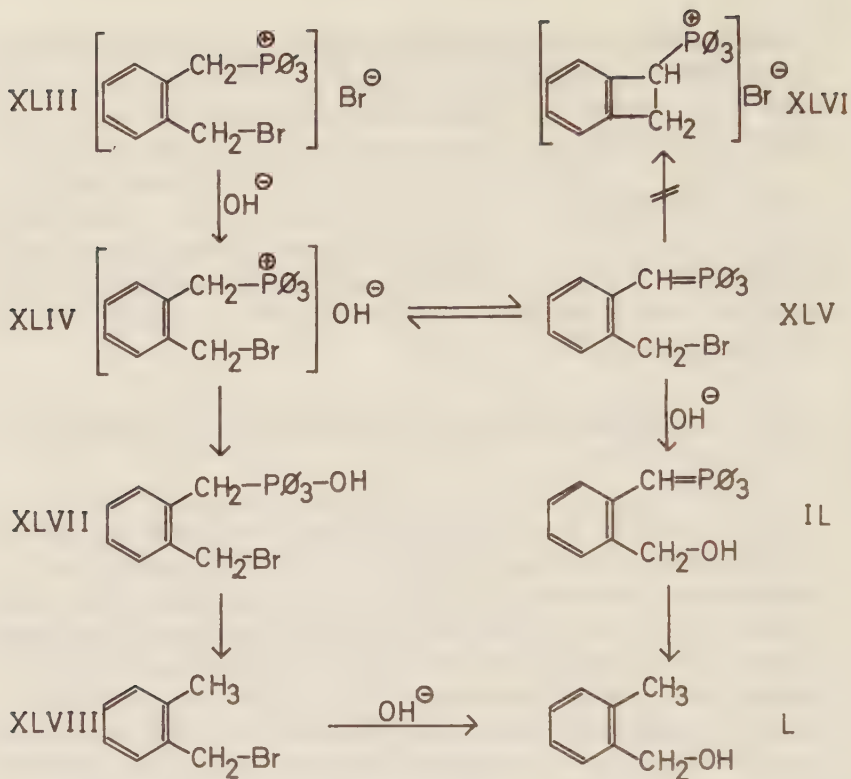


Eine Lösung in Deuterochloroform zeigt vier Singulets:

- a) 3,00 τ b) 7,85 τ
c) 5,60 τ d) 6,45 τ

Das Auftreten der gelbgrünen Färbung ist wahrscheinlich zurückzuführen auf das mit dem primär gebildeten Phosphoniumhydroxid XLIV im Gleichgewicht stehende Ylid XLV. Dieses wäre zum intramolekularen Ringschluß unter Bildung des Salzes XLVI befähigt. Er mag durch mehrere Umstände verhindert werden: Das Phosphoniumhydroxid XLIV geht in eine Verbindung XLVII mit pentavalentem Phosphor über, die unter Abspaltung des am besten

³⁷⁾ C. Mettler, Ber. dtsch. chem. Ges. 39, 2933, (1906).



durch Resonanz stabilisierten Restes die Verbindung XLVIII und ein Phosphinoxid bildet ^{38,39}). Diese Reaktion läuft schneller ab als die Umsetzung der Ylid- mit der Brommethylgruppe. Anschließend erfolgt Verseifung zum o-Methylbenzylalkohol L. Zum anderen kann aber auch die BrCH_2 -Gruppe in XLV unter Bildung von IL und L so schnell verseift werden, daß keine Reaktion mehr mit der Ylidgruppe unter Ringschluß möglich ist. Einen weiteren Einfluß dürfte aber auch die erschwerte Bildung

38) J. Meisenheimer, J. Casper, M. Höring, W. Lauter, L. Lichtenstadt und W. Samuel, Liebigs Ann. Chem. 449, 213 (1926).

39) G.W. Fenton und C.K. Ingold, J. chem. Soc. (London) 1929, 2342.

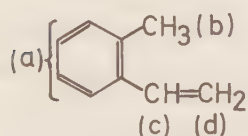
eines gespannten Vierrings in Benzocyclobutenylsalz XLVI haben. Um diesen Effekt auszuschalten, wurden die beiden nächsthöheren Homologen des Salzes XLIII untersucht.

3.2. 1-(2-Bromäthyl)-phenylen-2-(methyltriphenylphosphonium-bromid)

Die Verseifung wird wie im vorhergehenden Beispiel durchgeführt. Intermediär ist eine gelbe Trübung zu beobachten.

Durch Kugelrohrdestillation läßt sich eine Flüssigkeit mit dem Siedebereich von 30-130°/13 Torr isolieren. Die Auftrennung in drei Verbindungen erfolgt durch präparative Gaschromatographie bei 170°. Die 3,8 m lange Chromosorb-W - Säule war mit 30 % SE-30 belegt.

Die Substanz mit der kürzesten Retentionszeit erweist sich durch die Elementaranalyse als Isomeres des Indans, ebenso durch das Massenspektrum. Dieses enthält neben dem Molekularpeak 118 als Schlüsselbruchstücke die Massen 103 und 91, entstanden durch Abspaltung einer Methyl- bzw. Vinylgruppe. Durch das NMR-Spektrum einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff wurde das Vorliegen von o-Methylstyrol ⁴⁰⁾ gesichert. Es zeigten sich



folgende vier Signalgruppen:

- a) Multiplett zwischen 2,6 τ und 3,1 τ
- b) Singulett bei 7,7 τ
- c) Multiplett (4) zwischen 3,0 τ und 3,4 τ
- d) Multiplett (8) zwischen 4,3 τ und 4,9 τ

Die kurz danach folgende gaschromatographische Hauptfraktion stimmt in der Retentionszeit sowie den IR- und NMR-Spektren völlig mit Indan überein; ebenso liefert die Elementaranalyse die passenden Werte.

Das NMR-Spektrum des Indans wird auf der nächsten Seite wiedergegeben, da es für den Vergleich mit den Spektren der weiter vorne dargestellten Indan- und Tetralinderivate, mit denen es gewisse strukturelle Gemeinsamkeiten aufweist, von einigem Interesse ist.

40) H. Emde, Liebigs Ann. Chem. 391, 88 (1922).

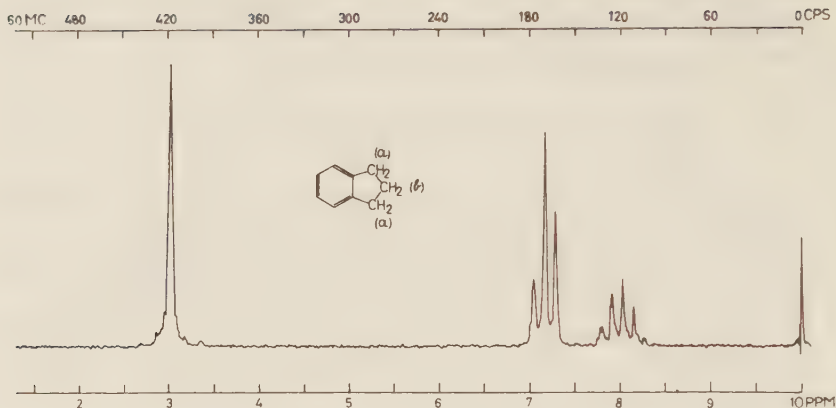
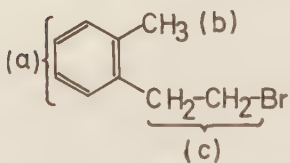


Abb.8: NMR-Spektrum von Indan

Als letzte Verbindung wird auf gaschromatographischem Wege eine bromhaltige Flüssigkeit abgetrennt. Demzufolge treten im Massenspektrum als Molekularpeak die Werte 198 und 200 mit annähernd gleicher Intensität auf (da das Verhältnis der Bromisotope 79 und 81 etwa 1:1 ist.) Sie unterscheidet sich also von der ersten Substanz durch das Molekulargewicht von HBr. Das NMR-Spek-

trum einer Lösung in Tetrachlorkohlenstoff zeigt das für 2-(2-Bromäthyl)-toluol ⁴¹⁾ zu erwartende Bild.



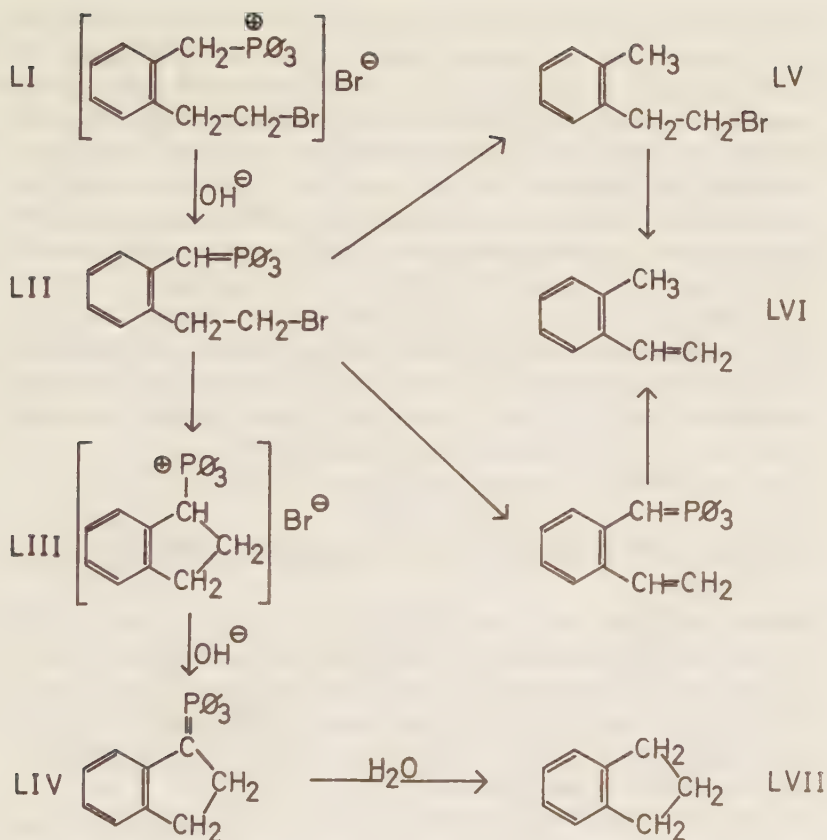
a) Singulett bei 3,05τ

b) Singulett bei 7,75τ

c) Multiplett zwischen 6,5 und 7,3τ

Das gleiche, komplizierte Multiplett weisen auch die aliphatischen Wasserstoffatome der Verbindung $C_6H_5-CH_2-CH_2-Br$ auf. Die Ausbeute an den beiden Nebenprodukten der Hydrolyse beträgt 7,6 % und 7,5 %, Indan wird zu 61 % erhalten. Die Umsetzung verläuft also hier völlig anders:

41) L. Ruzicka und J.R. Hosking, *Helv. chim. Acta* 13, 1402 (1930).



Im vorhergehenden Beispiel 3.1. fanden am offenkettigen Ylidmolekül zwei Reaktionen statt, nämlich die Verseifung der Ylid- zur Methylgruppe und die Hydrolyse der Brommethyl- zur Hydroxymethylgruppe. Da in diesem Fall nach der Abspaltung eines Bromidions ein durch Wechselwirkung mit den π -Orbitalen des aromatischen Kernes stabilisiertes Carboniumion vorliegt, wird das Brom leicht gegen Hydroxyl ausgetauscht. Außerdem wirkt einer intramolekularen Reaktion der Ylid- mit der Brommethylgruppe eine Ringspannung entgegen. Daher wird durch Reaktion mit wäßriger Natronlauge kein Benzocyclobuten erhalten.

Im soeben besprochenen Fall entsteht aus dem Salz LI ein Molekül LII mit einer 2-Bromäthyl-gruppe (siehe das Schema auf der vorhergehenden Seite), das nach Verlust eines Bromidions kein ebenso stabilisiertes Carboniumion ergibt. Hingegen kann sich durch Abspaltung eines α -Protons durch die Base ein durch Mesomerie stabilisiertes Carbanion bilden, das durch Austritt eines Bromidions in ein Styrolderivat LVI übergeht. Dabei bleibt offen, ob diese Verbindung nicht erst über LV, das ebenfalls als Nebenprodukt zu isolieren ist, entsteht.

Trotzdem ist aber die C-Alkylierung der noch nicht verseiften Ylidgruppierung durch die noch intakte Brommethylgruppe die bevorzugte Reaktion. Ohne Überwindung einer Spannung findet der Ringschluß zum cyclischen Salz LIII statt, dessen Verseifung über das Ylid LIV sogleich zum Indan LVII führt.

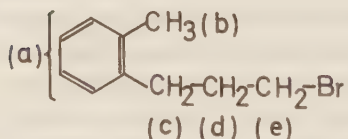
Ähnlich verhält sich das nächsthöhere homologe Salz:

3.3. 1-(3-Brompropyl)-phenylen-2-(methyltriphenylphosphonium-bromid)

Dieses Salz wird wie oben beschrieben verseift. Durch präparative Gaschromatographie können zwei Komponenten des Reaktionsgemisches isoliert und identifiziert werden. Als erste Fraktion erscheint Tetralin in einer Ausbeute von 35,9 % d.Th. Seine Identität wird durch Retentionszeit, Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren bewiesen.

Die zweite abgetrennte Substanz enthält Brom und besitzt nach dem Massenspektrum ein Molekulargewicht von 213. Mit den Analysenwerten (C 65,45 %, H 6,40 %) errechnet sich die Summenformel $C_{10}H_{13}Br$. Nach den Ergebnissen des letzten Versuches sollte es sich um 2-(3-Brompropyl)-toluol handeln. Das NMR-Spektrum

stimmt hiermit überein:

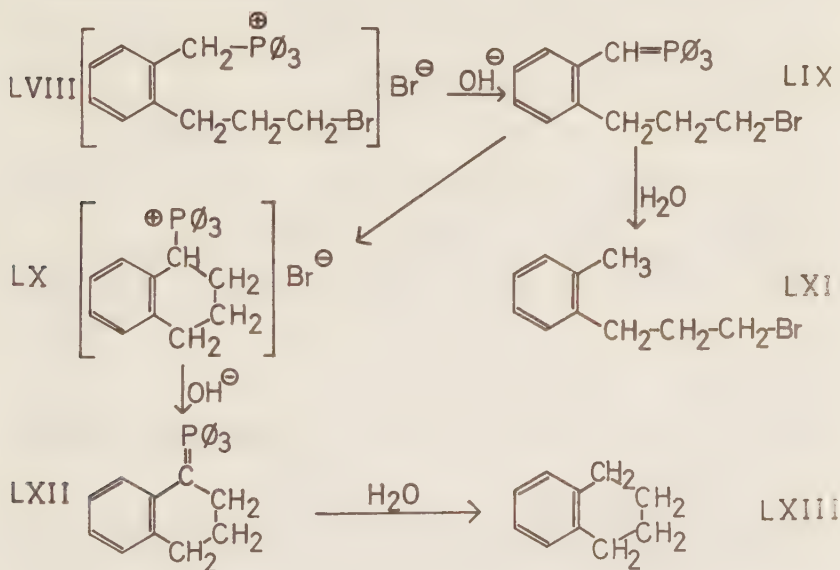


- a) Singulett bei 3,05 τ
- b) Singulett bei 7,75 τ
- c) Triplett um 7,35 τ
- d) Multiplett um 7,90 τ
- e) Triplett um 6,70 τ

Tetralin entsteht nur zu 35,9 %, während das Nebenprodukt mit 45,7 % überwiegt.

Das Salz LVIII reagiert mit der Base zunächst zum Ylid LIX. Die größere Kettenlänge der 3-Brompropylgruppe bewirkt, daß ihre intramolekulare Reaktion mit der Ylidgruppierung, wodurch das cyclische Salz LX gebildet wird, erschwert ist. Dagegen verläuft ihre Verseifung zur Methylgruppe unter Entstehung der Verbindung LXI bevorzugt ab.

Daß von diesen beiden konkurrierenden Reaktionen die zuletzt genannte tatsächlich die Oberhand behält, erkennt man an den Ausbeuten an Tetralin LXIII (35,9 % d.Th.) und dem Nebenprodukt LXI (45,7 % d.Th.). Hierbei bleibt im Gegensatz zu den beiden vorhergehenden Beispielen das Brom im Molekül, es kann weder gegen -OH ausgetauscht noch als HBr abgespalten werden.

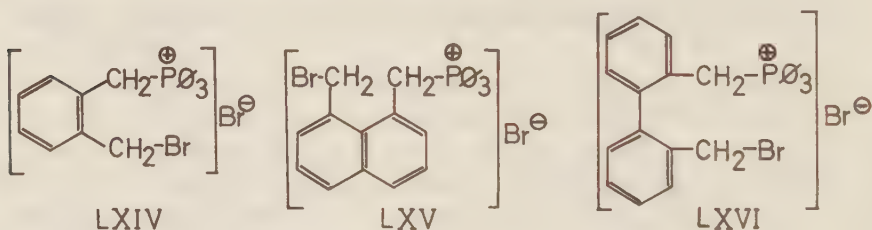


Das primär gebildete Ylid LIX, erkenntlich an der auftretenden leichten Gelbfärbung, geht tatsächlich den Ringschluß zum cyclischen Salz LX ein. Es kann nämlich durch Umsetzung äquivalenter Mengen Monophosphoniumsalz LVIII und Natronlauge in einer Ausbeute von 68,7 % d.Th. erhalten werden und schmilzt bei 238-240°.

Daneben können aus dem Ansatz noch 12 % 2-(3-Brompropyl)-toluol isoliert werden. In 93%iger Ausbeute, mit einem Schmelzpunkt von 241-242°, wird es allerdings mit Kalium-t-butanolat in absolutem t-Butanol aus LVIII gewonnen. Der Mischschmelzpunkt beider Salze zeigt keine Depression, und ihre IR-Spektren stimmen völlig überein.

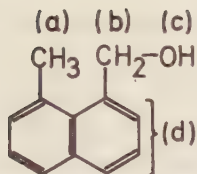
Als weiterer Strukturbeweis für das cyclische Salz wurde die weiter unten (Abschnitt 4.2.) ausführlicher besprochene thermische Zersetzung gewählt, da es durch Reaktion mit Basen nicht vom offenkettigen Salz unterschieden werden kann. In einer Ausbeute von 80,5 % entsteht 1,2-Dihydronaphthalin.

Als eine der Ursachen für den mißglückten Ringschluß von 1-Brommethyl-phenylen-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid) LXIV sahen wir die Ringspannung des Endproduktes an. Daher wurden die Salze LXV und LXVI untersucht, bei denen ein Ringschluß zu ungespannten Verbindungen führen würde.



3.4. 1-Brommethyl-naphthylen-8-(methyltriphenylphosphoniumbromid)

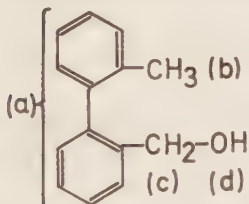
Das Salz wird wie üblich verseift. Durch Extraktion mit Äther, Chromatographie an Aluminiumoxid und Umkristallisieren aus Benzol erhält man farblose Kristalle vom Fp. 95-96° in einer Ausbeute von 72 % d.Th. Der Mischschmelzpunkt mit Acenaphthen (Fp. 96°) weist dagegen eine beträchtliche Depression auf, und die Elementar-Analyse ergibt nur einen Kohlenstoff- und Wasserstoff - Gehalt von insgesamt 90,45 %. Das NMR-Spektrum zeigt vier Protonenarten an, es handelt sich um 1-Methyl-8-hydroxymethyl-naphthalin.



- a) Singulett bei 7,15 τ
- b) Singulett bei 5,05 τ
- c) Singulett bei 7,6 τ
- d) Multiplett zwischen 2,2 und 2,8 τ

3.5. 2-Brommethyl-diphenyl-2'-(methyltriphenylphosphonium-bromid)

Aus diesem Salz werden durch die gleichen Operationen wie oben weiße Kristalle vom Fp. 89-89,5° in 50%iger Ausbeute erhalten. Im NMR-Spektrum sind ebenfalls vier Protonenarten zu erkennen, und die Elementaranalyse steht mit der Summenformel $C_{14}H_{14}O$ in Einklang.



- a) Multiplett von 2,5 bis 3,0 τ
- b) Singulett bei 8,0 τ
- c) Singulett bei 5,7 τ
- d) Singulett bei 7,5 τ

Die beiden letzten Versuche zeigen, daß eine $\beta_3P=CH-$ und eine $Br-CH_2-$ Gruppierung im gleichen Molekül im wäßrig-alkalischen Medium auch dann nicht miteinander reagieren müssen, wenn keine Ringspannung der Reaktion entgegensteht.

Wie weiter vorne gezeigt wurde, tritt dagegen mit Kalium-t-butanolat in absolutem t-Butanol der Ringschluß zu Acenaphthen und 9,10-Dihydrophenanthren ⁸⁾ ein. Die Darstellung von Benzocyclobuten gelang aber auch dort nicht.

In den drei Fällen, in denen kein Ringschluß erfolgt war, trat stets Verseifung der kernständigen Brommethyl-Gruppe zur Hydroxymethyl-Gruppe ein. Es ist anzunehmen, daß diese Reaktion schneller verläuft als der intramolekulare Angriff der Ylidgruppe, welche dann selbst in eine Methylgruppe übergeht. Zur weiteren Stützung dieser Anschauung wurde das nächsthöhere Homologe des zuletzt untersuchten Salzes verseift. Da es wieder eine 2-Bromäthyl-Gruppe enthält, sollte trotz des größeren Abstandes der beiden funktionellen Gruppen im Molekül der Siebenring gebildet werden.

3.6. 2-(2-Bromäthyl)-diphenyl-2'-(methyltriphenylphosphonium-bromid)

Verseifung des Salzes, Extraktion mit Äther und Kugelrohrdestillation bei $90-110^{\circ}/0,2$ Torr liefern in etwa 30,6%iger Ausbeute ein ganz schwach gelbes Öl. Es konnte zwar nicht analysenrein gewonnen werden, stimmte aber in den IR-, UV- und NMR-Spektren mit dem Produkt überein, das durch Umsetzung des Salzes mit zwei Mol Kalium-t-butanolat in absolutem t-Butanol und nachfolgende Hydrolyse erhalten worden war. Ebenso waren die Retentionszeiten die gleichen bei der gaschromatographischen Untersuchung an einer 4 m langen Glasperlensäule, belegt mit 0,01 % Ucon bei 150°C ; im Mischchromatogramm war keine Aufspaltung zu erkennen.

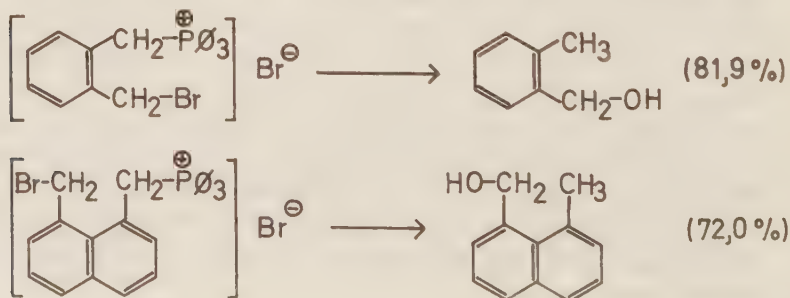
3.7. Zusammenfassung

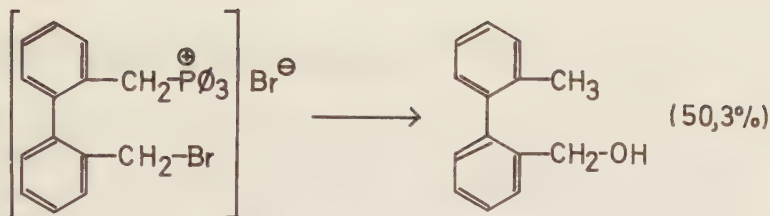
Bei den Versuchen 3.1. bis 3.6. wurden Salze folgender Struktur eingesetzt: An einem ein- oder mehrkernigen aromatischen System befinden sich eine $(-\text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{P}}\text{Ø}_3) \text{Br}^{\ominus}$ -Gruppe (a) und eine $\text{Br}-(\text{CH}_2)_n$ -Gruppe (b). Es lassen sich folgende allgemeine Aussagen formulieren:

1) Werden Phosphoniumsalze der Hydrolyse unterworfen, die die Brommethylgruppe (b, $n = 1$) enthalten, so entsteht intermediär ein Ylid, bei dessen Weiterreaktion sich aus (a) eine Methylgruppe und aus (b) eine Hydroxymethylgruppe bildet.

Tabelle III

Salze, deren Reaktion mit Natronlauge ohne Ringschluß verläuft

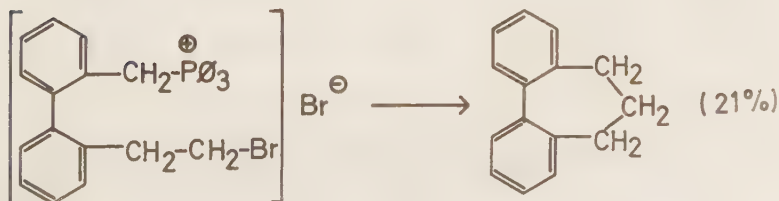
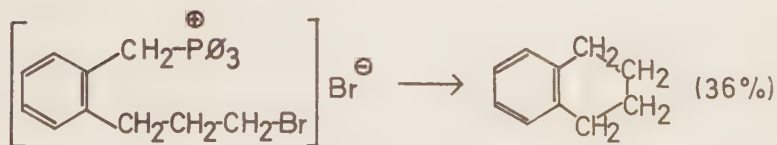
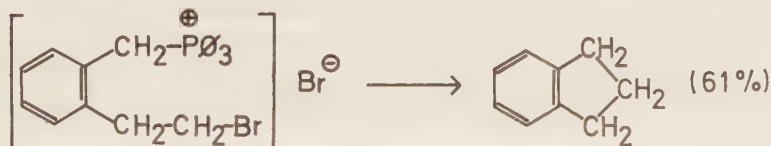




2) Die Hydrolyse von offenkettigen Phosphoniumsalzen mit einer 2-Bromäthyl- oder einer 3-Brompropyl-Gruppe (b, n = 2 oder 3) hingegen führt zu einem Ylid, das durch intramolekulare C-Alkylierung den Ring zu einem cyclischen Phosphoniumsalz schließt. Reaktion mit überschüssiger Base ergibt über ein cyclisches Ylid einen cyclischen Kohlenwasserstoff.

Tabelle IV

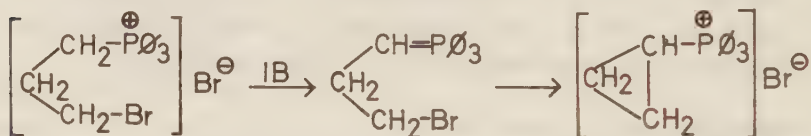
Salze, deren Reaktion mit Lauge unter Ringschluß verläuft



3.8. Übersicht über andere Reaktionen mit Yliden in wäßrigem Medium

Bei den Versuchen 3.2, 3.3 und 3.6 handelt es sich nach den bisherigen Befunden um intramolekulare C-Alkylierungen von hydrolyseempfindlichen Triphenylphosphin-alkylenen im wäßrig-alkalischen Medium. Es seien zwei weitere, ähnliche Ergebnisse aus jüngster Zeit genannt.

3-Brompropyl-triphenylphosphoniumbromid reagiert mit Natriumhydrid in Äthanol zu 3-Brom-triphenylphosphin-propyliden, das nach K. Sisido und K. Utimoto ¹⁰⁾ den Ring zum Cyclopropyl-triphenylphosphoniumbromid schließt.



Es gelang E. Kranz, ⁴²⁾ die gleiche Reaktion mit wäßriger Natronlauge durchzuführen. Das mit Lithiumbutyl als Base dargestellte Ylid aber reagierte nicht zum cyclischen Salz.

E. Vilsmeier ⁴³⁾ konnte im wäßrigen Medium Ylide und Aldehyde im Sinne der Wittig-Reaktion zu Olefinen umsetzen.

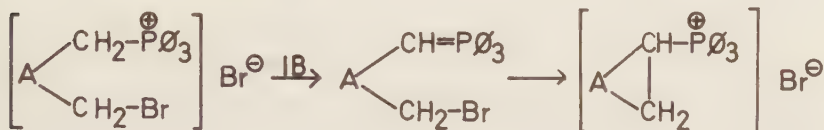
42) E. Kranz, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1967.

43) E. Vilsmeier, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg, 1967.

4. Pyrolyse von Phosphoniumsalzen

4.1. Darstellung cyclischer Phosphoniumsalze

In Kapitel 2 ist die Umsetzung von Monophosphoniumsalzen, die aus offenkettigen Dibromiden mit Triphenylphosphin im Molverhältnis 1:1 hergestellt werden können, zu cyclischen Kohlenwasserstoffen beschrieben. Dabei wird als Zwischenprodukt ein cyclisches Phosphoniumsalz formuliert.



Es ist isolierbar, wenn man die Reaktion nach Zugabe von einem Äquivalent Base abbricht. Beim Aufarbeiten hinterbleibt ein Gemisch von KBr und Phosphoniumsalz. In Chloroform löst sich nur das organische Salz und fällt beim Versetzen mit Äther wieder aus. Lediglich das Salz (4) ⁸⁾ ist in Chloroform so schwer löslich, daß das Kaliumbromid mit Wasser herausgelöst werden muß. Die Salze 1 und 2, nicht aber 3 und 4, bilden sich auch bei Verwendung von Natriumhydroxid als Base.

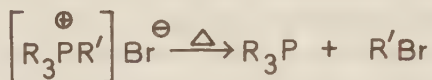
Tabelle V

Cyclische Phosphoniumsalze

	Dargestelltes Salz	Fp. in °C	Ausbeute in % d.Th.
1)	Indyl-1-triphenylphosphoniumbromid	220 - 222	91
2)	Tetralyl-1-triphenylphosphoniumbromid	241 - 242 238 - 240 (a)	93,0 68,7
3)	Acenaphthyl-9-triphenylphosphoniumbromid	268 - 270 (b)	88,8
4)	9,10-Dihydrophenanthryl-9-triphenylphosphoniumbromid	221 - 223	78,9
	(a) Als Base wurde Natronlauge eingesetzt		
	(b) Das Salz schmilzt unter Zersetzung		

4.2. Pyrolyse cyclischer Phosphoniumsalze

Viele quartäre Phosphoniumhalogenide zerfallen beim Erhitzen auf Temperaturen von annähernd 300° in Umkehrung ihrer Bildungsweise in ein tertiäres Phosphin und ein Alkyl- bzw. Arylhalogenid ⁴⁴⁾.



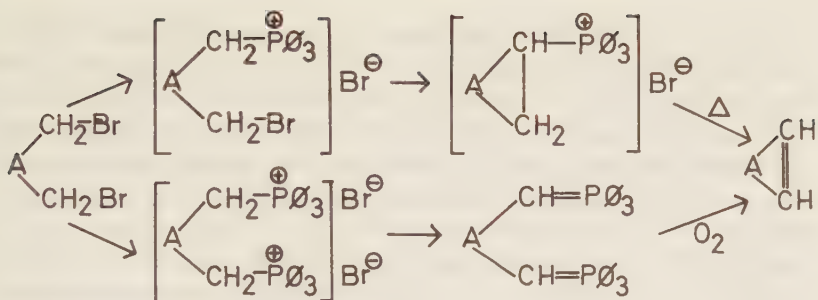
In einigen Fällen jedoch entstehen Gemische aus dem Halogenwasserstoff und einer ungesättigten Verbindung, wobei nicht geklärt werden konnte, ob diese als solche das Molekül verlassen oder erst sekundär durch Pyrolyse der Halogenverbindung entstehen. Dieser Mechanismus wird besonders dann beobachtet, wenn einer der vier Reste R am Phosphor eine Äthylgruppe ist. Es entweicht dann Äthylen, und der Halogenwasserstoff reagiert größtenteils mit dem tertiären Phosphin zum halogenwasserstoffsäuren Salz.



Sind die Reste R Phenylgruppen und R' eine geeignete alicyclische Verbindung, wobei der Phosphor mit einem sekundären Ringkohlenstoffatom verbunden ist, so ist die Bildung von Ringolefinen mit endocyclischer Doppelbindung zu erwarten. Diese Annahme konnte in den anschließend beschriebenen vier Versuchen bestätigt werden. Ein anderer Weg führt von Dibromiden ausgehend über Phosphinalkylene zu endocyclischen Olefinen. Er besteht in der Autoxidation ⁴⁵⁾ der aus den Bis-phosphoniumsalzen durch Reaktion mit Basen hergestellten Bis-ylide (siehe das Formelschema auf der nächsten Seite).

44) N. Collie, Soc. 53, 636, 714 (1888).

45) H.J. Bestmann und O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963).



4.2.1. Inden

Im Destillationskolben einer Kugelrohrapparatur wird Indyl-1-triphenylphosphoniumbromid im Hochvakuum auf 300° erhitzt. In der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kugel scheidet sich eine Masse ab, die durch Extraktion mit Äther in Triphenylphosphinhydrobromid und eine Flüssigkeit zerlegt wird.

Ihre gaschromatographische Untersuchung erfolgt bei 150° an einer 2 m langen Kieselgursäule, belegt mit 20 % Silikonöl. Es ergibt sich durch quantitative Auswertung ein Gehalt des rohen Gemisches an Inden von 82%, die Gesamtausbeute beträgt

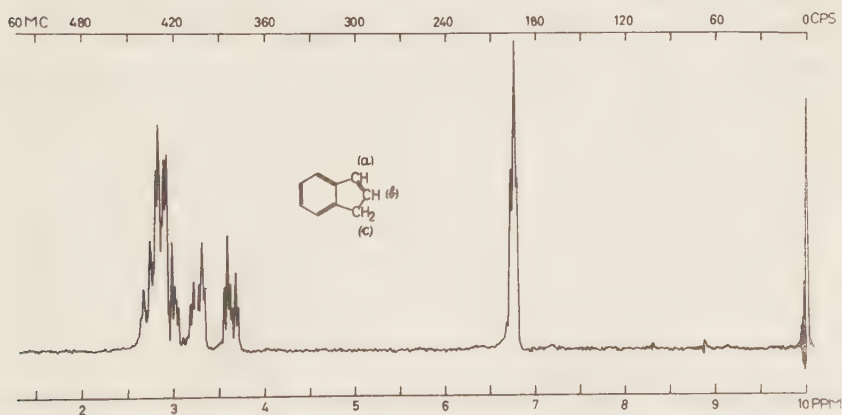


Abb.9: NMR-Spektrum von Inden

77,7 % d.Th. Unter den Arbeitsbedingungen der präparativen Gaschromatographie tritt teilweise Substanzveränderung auf, ebenso bei der Destillation. Es kann aber bei 60°/13 Torr eine kleine, gaschromatographisch einheitliche Fraktion aufgefangen werden. Die Identität mit Inden ist durch den Vergleich der IR- und UV-Spektren gesichert, auch das NMR-Spektrum zeigt das erwartete Bild.

Das Signal des a-Protons bei 3,25 τ wird durch das b-Proton zu einem Dublett aufgespalten, dessen Linien durch die c-Protonen als Triplets erscheinen. Die gleiche Struktur hat das Signal des b-Protons bei 3,65 τ durch die Kopplung mit den a- und c-Protonen. Das für die c-Protonen bei 6,75 τ zu erwartende Multiplett von vier Linien (Kopplung mit den a- und b-Protonen) läßt nur drei Linien erkennen.

4.2.2. 1,2-Dihydronaphthalin

Man pyrolysiert Tetralyl-1-triphenylphosphoniumbromid wie im vorhergehenden Versuch; die Zersetzung beginnt bereits bei 230°. Das Rohprodukt weist einen Siedebereich von 100-130°/12 Torr auf und enthält aufgrund seines Gaschromatogramms 89 % 1,2-Dihydronaphthalin, die Gesamtausbeute beläuft sich auf 76,9 % d.Th.

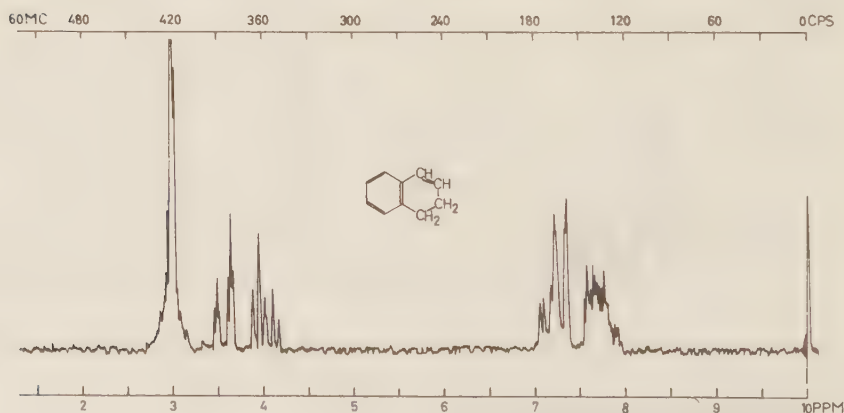


Abb.10: NMR-Spektrum von 1,2-Dihydronaphthalin

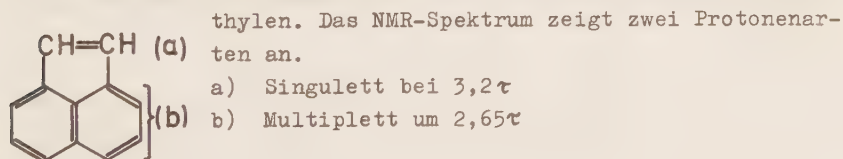
Bei einer Destillation in einer Mikroapparatur geht bei $90^{\circ}/17$ Torr eine farblose Flüssigkeit über. Sie weist im Gaschromatogramm nur einen Peak auf, allerdings mit einer kleinen Schulter. IR-, UV- und NMR-Spektren stimmen mit denen einer Vergleichsprobe überein, die durch Reduktion von Naphthalin mit Natrium in Äthanol erhalten worden war.

Das zu zersetzende Salz war mit Kalium-t-butanolat in absolutem t-Butanol dargestellt worden. Ein unter Verwendung von Natronlauge gewonnenes cyclisches Salz ergab bei der Pyrolyse in 80%iger Ausbeute ein Rohprodukt mit einem Gehalt an Dihydronaphthalin von 97 %.

Im Kernresonanzspektrum (siehe Seite 44) treten die Signale der olefinischen Protonen bei $3,65\tau$ und $4,15\tau$, wie im vorhergehenden Beispiel, auch hier als Dubletts, deren Linien zu Triplets aufgespalten wurden, auf. Die Signale der aliphatischen Protonen bei $7,4\tau$ und $7,8\tau$ erscheinen als komplizierte Multipletts.

4.2.3. Acenaphthylen

Acenaphthyl-9-triphenylphosphoniumbromid wird im Hochvakuum in einer Sublimationsbirne auf 330° erhitzt. Ab 240° beginnt die Abscheidung eines gelben Sublimats, das sich später mit einer weißen, dann braunroten Schicht überzieht. Durch Extraktion mit Äther erhält man Triphenylphosphinhydrobromid und eine bräunliche Masse. Die Sublimation bei $65^{\circ}/0,1$ Torr liefert in 65,8%iger Ausbeute grüngelbe Kristalle vom Schmelzpunkt $90-91^{\circ}$ (Fp.Lit.⁴⁶⁾; 92°). Sie besitzen das gleiche IR- und UV-Spektrum wie Acenaph-



thylen. Das NMR-Spektrum zeigt zwei Protonenarten an.

a) Singulett bei $3,2\tau$

b) Multiplett um $2,65\tau$

46) E.J. Bowen und J.D.F. Marsh, J. chem. Soc. (London) 1947. 109.

4.2.4. Phenanthren

9,10-Dihydrophenanthryl-9-triphenylphosphoniumbromid wird wie in Versuch 4.2.3. im Hochvakuum zersetzt und anschließend aufgearbeitet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt durch Umkristallisieren aus Äthanol und darauffolgende Sublimation bei $85^{\circ}/0,1$ Torr. Man erhält farblose Kristalle vom Schmelzpunkt $96-97,5^{\circ}$ (Fp.Lit.⁴⁷): 99°) in einer Ausbeute von 74 % d.Th. Die IR- und UV-Spektren stimmen mit denen von Phenanthren überein.

47) J. Feldmann, P. Pantages und M. Orchin, J. Amer. chem. Soc. 73, 4341 (1951).

D. Experimenteller Teil

1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung monoquartärer Phosphoniumsalze

Äquimolare Mengen von Triphenylphosphin und Ditromid werden in Benzol gelöst, wobei bisweilen schon bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten die Abscheidung des kristallinen Phosphoniumsalzes einsetzt. Die Reaktion wird durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß vervollständigt.

In manchen Fällen entstehen genügend reine Produkte erst bei Durchführung der Reaktion bei Zimmertemperatur in Benzol oder bei 0° in Toluol mit entsprechend verlängerten Reaktionszeiten. Es empfiehlt sich, nach dem Abtrennen der Fällung die klare Lösung zur weiteren Abscheidung von Kristallen noch längere Zeit stehen zu lassen.

Die abgesaugten Phosphoniumsalze wäscht man mehrmals mit Benzol, zuletzt mit Äther, bis die Waschflüssigkeit kein Triphenylphosphin mehr enthält ⁴⁸⁾.

Der rasche Nachweis auch kleiner Mengen geschieht durch folgende Tüpfelreaktion: Man gibt einige Tropfen der zu prüfenden Lösung auf ein Filtrierpapier und fügt einige Tropfen einer 2%igen benzolischen Lösung von p-Nitrobenzylchlorid hinzu. Dann wird die Probe im Trockenschrank einige Minuten auf 100 - 110° erwärmt, wobei sich bei Anwesenheit von Triphenylphosphin p-Nitrobenzyl-triphenylphosphoniumbromid bildet. Dieses reagiert beim Versetzen mit 2n Natronlauge zum intensiv roten Triphenylphosphin-p-nitrobenzyliden, das an der Luft einige Minuten beständig ist.

Zur weiteren Reinigung der Salze kann das Umfällen aus Chloroform/Äther, Chloroform/Aceton, Chloroform/Cyclohexan, Methylencchlorid/Äther, Methanol/Essigester u.s.w. dienen. Vor der Umsetzung werden sie mehrere Stunden im Hochvakuum über Phosphor-pentoxid bei 100° getrocknet.

48) H.J. Bestmann und H. Schulz, Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).

1.1. 1-Brommethyl-phenylen-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid)

Ansatz: 26,4 g (100 mMol) o-Xylylendibromid ⁴⁹⁾, 26,2 g (100 mMol) Triphenylphosphin, 400 ml Benzol. - 4 h unter Rückfluß.

Ausbeute: 47,7 g (91 % d.Th.) Fp.: 238-240° C (Zers.)

Analyse: $C_{26}H_{23}Br_2P$ (526,3) ber.: C 59,34 H 4,41
gef.: C 59,58 H 4,67

1.2. 1-(2-Bromäthyl)-phenylen-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid)

Ansatz: 41,7 g (150 mMol) o-(2-Bromäthyl)-benzylbromid ^{14,15)}, 39,3 g Triphenylphosphin, 550 ml Benzol. - 4 h unter Rückfluß.

Ausbeute: 73,0 g (90,1 % d.Th.) Fp.: 208-210° C

Analyse: $C_{27}H_{25}Br_2P$ (540,3) ber.: C 60,02 H 4,66
gef.: C 60,68 H 4,51

1.3. 1-(3-Brompropyl)-phenylen-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid)

Ansatz: 29,2 g (100 mMol) o-(3-Brompropyl)-benzylbromid ¹⁵⁾, 26,2 g (100 mMol) Triphenylphosphin, 300 ml Benzol. - 3 h unter Rückfluß.

Ausbeute: 50,5 g (91,1 % d.Th.) Fp.: 228-230° C

Analyse: $C_{28}H_{27}Br_2P$ (554,3) ber.: C 60,67 H 4,91
gef.: C 61,01 H 4,97

1.4. 2-Brommethyl-diphenyl-2'-(methyltriphenylphosphoniumbromid) ⁸⁾

Ansatz: 17 g (50 mMol) 2,2'-Di-(brommethyl)-diphenyl ⁵⁰⁾, 13,1 g (50 mMol) Triphenylphosphin, 150 ml Benzol. - 5 h unter Rückfluß.

49) E.F.M. Stephenson, Org. Synth. Coll. Vol. IV, 984, (1963).

50) D.M. Hall, M.S. Lesslie und E.E. Turner, J. chem. Soc. (London) 1950, 711.

Ausbeute: 28,6 g (95 % d.Th.)	Fp.: 238-240° C
Analyse: $C_{32}H_{27}Br_2P$ (602,4)	ber.: C 63,81 H 4,52
	gef.: C 63,99 H 4,69

1.5. 2-(2-Bromäthyl)-diphenyl-2'-(methyltriphenylphosphonium-bromid)

Ansatz: 17,7 g (50 mMol) 2-Brommethyl-2'-(2-bromäthyl)-diphenyl, (siehe Versuch 2.5.2.) 13,1 g (50 mMol) Triphenylphosphin, 250 ml Benzol. - 7 Tage bei 25°.

Ausbeute: 21,0 g (68,1 % d.Th.)	Fp.: 240-242° C
Analyse: $C_{33}H_{29}Br_2P$ (616,4)	ber.: C 64,30 H 4,74
	gef.: C 65,34 H 4,96

1.6. 1-Brommethyl-naphthylen-8-(methyltriphenylphosphonium-bromid) 8)

Ansatz: 15,7 g (50 mMol) 1,8-Di-(brommethyl)-naphthalin 19), 13,1 g (50 mMol) Triphenylphosphin, 200 ml Benzol. - 12 h unter Rückfluß.

Ausbeute: 25,4 g (88 % d.Th.)	Fp.: 200-202° C
Analyse: $C_{30}H_{25}Br_2P$ (576,3)	ber.: C 62,52 H 4,37
	gef.: C 61,98 H 4,61

1.7. Acenaphthen-5-brommethyl-6-(methyltriphenylphosphonium-bromid)

Ansatz: 3,4 g (10 mMol) 5,6-Di-(brommethyl)-acenaphthen 21), 2,62 g (10 mMol) Triphenylphosphin, 15 ml Toluol. - 3 Tage bei 0°, 8 Tage bei 20°. - Die farblosen Kristalle werden beim Aufbewahren am Licht langsam gelb und beim Erhitzen auf Temperaturen über 100° schnell braun. Sie müssen bei höchstens 50° im Hochvakuum 6 h lang getrocknet werden. - Aus der Mutterlauge ist bei mehrwöchigem Aufbewahren noch eine kleine, verunreinigte Kristallfraktion zu erhalten.

Ausbeute: 4,0 g (66,4 % d.Th.)	Fp.: 150-152° C (Zers.)
Analyse: $C_{32}H_{27}Br_2P$ (602,4)	ber.: C 63,81 H 4,52
	gef.: C 63,71 H 4,80

1.8. Diphenylmethan-2-brommethyl-2'-(methyltriphenylphospho-
niumbromid)

Ansatz: 3,54 g (10 mMol) 2,2'-Di-(brommethyl)-diphenylmethan ²⁹⁾,
2,62 g (10 mMol) Triphenylphosphin, 20 ml Toluol.- 5 Tage bei
0°, 10 Tage bei 25°.

Ausbeute: 5,0 g (82,7 % d.Th.)

Fp.: 221-224° C (Zers.)

Analyse: $C_{33}H_{29}Br_2P$ (616,4)

ber.: C 64,30 H 4,74

gef.: C 64,57 H 4,88

2. Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Anwendung der Alkoholatmethode zur intramolekularen C-Alkylierung

Als Reaktionsmedium findet, wenn nicht anders angegeben, absolutes tertiäres Butanol Verwendung. Man erhält es durch Einpressen von Natriumdraht (2,5 - 3 g in 100 ml), mehrstündiges Kochen unter Rückfluß und Abdestillieren.

Da die Phosphoniumsalze hierin ziemlich schlecht löslich sind, müssen sie fein pulverisiert unter kräftigem Rühren mit einem Magnetrührstäbchen in Suspension umgesetzt werden.

Wegen der Luft- und Wasserempfindlichkeit der Phosphinalkylene müssen sie unter Stickstoffschutz verarbeitet werden. Als Reaktionsgefäß, das mit einem Quecksilber-Ventil verschlossen sein muß, dient ein Schlenkrohr oder ein Rundkolben mit einem Stickstoffeinlaß am Hals. Letzterer ist in vielen Fällen vorzuziehen, da sich im Lauf der Reaktion sehr voluminöse Produkte bilden können, die ein gutes Durchrühren des Ansatzes erschweren.

Durch Auflösen von käuflichem Kalium-t-butanolat oder metallischem Kalium in absolutem t-Butanol erhält man eine Alkoholatlösung, die aus einem Tropftrichter mit Druckausgleich zur Suspension des Phosphoniumsalzes gegeben wird. Die an der Eintropfstelle entstehende orange- bis dunkelrote Färbung verschwindet anfangs augenblicklich; mit fortschreitender Zugabe der Base entfärbt sich aber die Lösung immer langsamer, bis schließlich eine gelbe bis orange Farbe bestehen bleibt.

Nach Zugabe von einem Äquivalent der Base wird noch 10-30 min bei Raumtemperatur gerührt und dann langsam auf 50-70° erhitzt. Hierbei findet eine weitere Aufhellung, meist sogar vollständige Entfärbung statt.

Nach dem Abkühlen fügt man ein weiteres Äquivalent der Base zu und rührt das orange- bis dunkelrote Reaktionsgemisch 2-5 min. Es wird innerhalb kurzer Zeit farblos bis gelblich bei Zugabe von Wasser oder eines Aldehyds. Nach 20-40 min Rühren wird die Reaktion durch kurzzeitiges Erhitzen auf 60-80° vervollständigt. Beim Abziehen oder Abdestillieren des t-Butanols bleibt eine

schwach gelbe bis braune, meist schmierige Masse zurück, die aus dem Reaktionsprodukt, Triphenylphosphinoxid, Kaliumbromid, bisweilen etwas Triphenylphosphin und Verunreinigungen besteht. Sind leicht flüchtige Stoffe entstanden, so können sie durch Kugelrohrdestillation bis $100^{\circ}/0,2$ Torr abgetrennt werden. Schwerflüchtige Stoffe lassen sich meist zusammen mit Triphenylphosphinoxid durch Äther extrahieren. Das restliche Triphenylphosphinoxid kann aus dem Rückstand durch Sublimation, Extraktion mit Benzol oder Umkristallisieren aus Cyclohexan vom Kaliumbromid abgetrennt werden.

Beim Einengen der Ätherlösung auf etwa 5 ml und Abkühlen auf 0° fällt die Hauptmenge des gelösten Triphenylphosphinoxids wieder aus. Nach dem Absaugen wird das Filtrat zur Trockene eingedampft.

Die weitere Reinigung kann durch Umkristallisieren aus Äthanol erfolgen oder auch auf chromatographischem Wege. Als Adsorbens findet neutrales Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe II-III (nach Brockmann) und als Laufmittel Benzol Verwendung. Hierbei wird nur der Kohlenwasserstoff eluiert, das festgehaltene Triphenylphosphinoxid läßt sich durch stärker polare Lösungsmittel, wie Methanol oder Äthanol verdrängen.

In Einzelfällen macht man von der Methode Gebrauch, Triphenylphosphinoxid in ätherischer Lösung mit wasserfreiem Zinkchlorid als Komplex auszufällen ⁵¹⁾.

2.1.1. Indan

Zu einer Suspension von 10,8 g (20 mmol) Phosphoniumsalz (aus Versuch 1.2.) in 100 ml absolutem t-Butanol tropft man langsam eine Lösung von 40 mmol Kalium-t-butanolat in 100 ml absolutem t-Butanol. Es entsteht eine dunkelrote Ylidlösung, die mit 5 ml Wasser versetzt wird. Man zieht das Lösungsmittel weitgehend über eine Silberspiegelkolonne ab und destilliert den Rückstand im rotierenden Kugelrohr bei 11 Torr. Die Fraktion

51) H.J. Bestmann, H. Buckschewski und H. Leube, Chem. Ber. 92, 1345 (1959).

zwischen 35° und 50° enthält neben Indan noch zwei Substanzen, die im Gaschromatogramm kürzere Retentionszeiten aufwiesen. Das Indan wurde hiervon durch präparative Gaschromatographie abgetrennt.

Gerät: Aerograph Autoprep 705 mit F.I.D. - Aluminiumsäule
3,8 m x 8 mm mit 30 % SE-30 auf Chromosorb-W, Temperatur 165°.
Trägergas: Stickstoff, 350 ml/min.
Retentionszeit von Indan: 15 min.

Ausbeute (berechnet): 1,0 g (42,3 % d.Th.)

Kp.: 117°/760 Torr

Analyse: C ₉ H ₁₀ (118,2)	ber.: C 91,47	H 8,53
	gef.: C 91,30	H 8,48

NMR-Spektrum: -CH₂-CH₂-CH₂- 8,05τ (Quintett); -CH₂-CH₂-CH₂-
7,2τ (Triplett); arom. Protonen: 3,05τ (Singulett)

2.1.2. 1-Benzyliden-indan 17,35)

Zu einer aus 20 mMol Phosphoniumsalz und 40 mMol Kalium-t-butanolat in absolutem t-Butanol dargestellten Ylidlösung (siehe Versuch 2.1.1.) wird eine Lösung von 20 mMol frisch destilliertem Benzaldehyd in 10 ml absolutem t-Butanol getropft. Die anfangs dunkelrote Farbe der Ylidlösung schlägt ziemlich schnell nach hellgelb um. Man rührt noch einige Zeit bei R.T., dann bei 70° und zieht anschließend das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Der gelbbraune, schmierige Rückstand erstarrt beim Verreiben mit 30 ml Äther kristallin. Man saugt vom Triphenylphosphinoxid ab und dampft das Filtrat ein.

Die hinterbleibende gelbe Flüssigkeit wird in einer Kugelrohr-Destillationsapparatur destilliert. Man erhält bei 145-155°/0,4 Torr ein leicht gelbliches Öl, das teilweise kristallin erstarrt. Es wird in siedendem Äthanol gelöst; beim langsamen Abkühlen scheiden sich hellgelbe Kristalle aus, die beim nochmaligen Umkristallisieren aus Alkohol als sehr dünne, lange, farblose Nadeln anfallen.

Ausbeute: 1,16 g (28,1 % d.Th.)

Fp.: 71-72° C (Fp.Lit.¹⁷⁾): 73-74,5° C)

Analyse: C₁₆H₁₄ (206,2)

ber.: C 93,16 H 6,85

gef.: C 93,22 H 6,88

IR-Spektrum: C=C - Valenzschwingung: 1621 cm⁻¹

UV-Spektrum: λ_{max.}: 318 mμ (ε = 28500)

NMR-Spektrum: -CH₂-CH₂- 7,1τ (Singulett); >C=CH- 3,2τ (Triplet); arom. Protonen: 2,5 - 3,1τ

Massenspektrum: e/m = 206

2.1.3. Osmiumtetroxid-Perjodat-Spaltung von 1-Benzyliden-indan ¹⁸⁾

Man löst 410 mg (2 mMol) 1-Benzyliden-indan in 15 ml aldehydfreiem Tetrahydrofuran und 5 ml Wasser, gibt 15 mg OsO₄ hinzu und rührt 5 min, wobei sich die Lösung dunkel färbt. Im Verlauf von 60 min werden 1,2 g pulverisiertes NaJO₄ hinzugefügt. Nach 60 min Rühren hat sich die Lösung über dem voluminösen Niederschlag entfärbt. Man extrahiert viermal mit 30 ml Äther und gibt die Auszüge unter Rühren zu einer Lösung von 1 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 5 ml cc. Schwefelsäure, 7 ml Wasser und 35 ml Äthanol. Das Gemisch wird auf 50 ml eingeengt und der Niederschlag abgesaugt. Er wiegt nach dem Trocknen im Exsiccator über CaCl₂ 1,19 g (99 % d.Th.). Man löst aus dem Gemisch der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Indanon-1 und Benzaldehyd die Benzaldehydverbindung mit wenig heißem Nitrobenzol heraus. Das verbleibende Indanon-(1)-2,4-dinitrophenylhydrazon wird zweimal aus Essigester umkristallisiert.

Fp.: 256-257° C (Fp.Lit.⁵²⁾): 258° C)

2.1.4. 1-Cinnamyliden-indan

5,4 g (10 mMol) Phosphoniumsalz (aus Versuch 1.2.) werden in 250 ml absolutem Äther suspendiert und mit 10 mMol festem Ka-

52) C.F.H. Allen, J. Amer. chem. Soc. 52, 2955 (1930).

lium-t-butanolat versetzt. Innerhalb kurzer Zeit entsteht eine tiefrote Ylidlösung, die nach 5 h zum Sieden erhitzt wird.

Nach 40 h ist die ätherische Lösung nur mehr schwach rot gefärbt, und ein voluminöser, gelblich-weißer Niederschlag hat sich abgeschieden.

Nach dem Abkühlen auf R.T. werden nochmals 10 mMol festes Kalium-t-butanolat zugefügt. Die entstandene tiefrote Flüssigkeit wird 15 min gerührt, mit 1,33 g (10,1 mMol) frisch destilliertem Zimtaldehyd versetzt und nach 15 min Rühren kurz aufgekocht. Beim Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt eine gelbbraune, feste Masse, die beim Verreiben mit 20 ml Äther eine gelbe Lösung und weiße Kristalle von Triphenylphosphinoxid ergibt. Man saugt ab, dampft das Filtrat zur Trockene ein und löst den festen Rückstand in 30 ml Äthanol. Beim Abkühlen scheiden sich gelbe Kristalle ab, aus denen durch nochmaliges Umkristallisieren aus wenig Alkohol hellgelbe Nadelchen erhältlich sind.

Ausbeute: 0,88 g (38 % d.Th.)

Fp.: 104-105° C

Analyse: $C_{18}H_{16}$ (232,3)

ber.: C 93,06 H 6,94

gef.: C 92,63 H 6,97

IR-Spektrum: $H-C=C^H$: CH-Waggingschwingung: 964 cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} : 345 m μ

NMR-Spektrum: $-CH_2-CH_2-$ 7,1 τ (Singulett); $>C=CH-CH=CH-$ 3,2 - 3,7 τ (Multiplett); arom. Protonen: 2,5 - 3,1 τ

2.2.1. Acenaphthen

5,76 g (10 mMol) des in Versuch 1.6. dargestellten Phosphoniumsalzes werden in 80 ml absolutem t-Butanol suspendiert und nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 51 mit einer Lösung von 20 mMol Kalium-t-butanolat in 50 ml absolutem t-Butanol versetzt. Die so erzeugte gelborange Ylidlösung rührt man mit 30 ml Wasser 30 min lang bei R.T. Nach kurzem Erhitzen auf 70 - 80° wird das Lösungsmittel abgezogen und der gelbliche, ölige Rückstand der Wasserdampfdestillation unterworfen. Man

äthert das trübe Destillat mehrmals aus, trocknet die Ätherlösung über wasserfreiem Natriumsulfat und erhält durch langsames Verdunsten des Äthers reines Acenaphthen.

Ausbeute: 810 mg (52,6 % d.Th.)

Fp.: 95,5° C (Fp.Lit.²⁰): 96° C)

Analyse: $C_{12}H_{10}$ (154,1)	ber.: C 93,51	H 6,49
	gef.: C 93,33	H 6,66

2.2.2. 9-Cinnamyliden-acenaphthen

Zu einer nach Versuch 2.2.1. bereiteten Ylidlösung werden 1,33 g (10,1 mmol) frisch destillierter Zimtaldehyd zugefügt. Man rührt 30 min bei R.T., 30 min bei 70° und entfernt danach das t-Butanol am Rotationsverdampfer. Der gelbbraune Rückstand kristallisiert beim Verreiben mit 20 ml Äther. Nach dem Abtrennen der Hauptmenge des Triphenylphosphinoxids hinterbleibt ein Öl, das in wenig Benzol gelöst und durch Chromatographie an Aluminiumoxid gereinigt wird. Als Laufmittel dient ebenfalls Benzol. Man erhält als erste Fraktion eine gelbe Substanz, die auf der Säule und in verschiedenen Lösungsmitteln intensiv blau fluoresciert. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird zweimal aus Alkohol umkristallisiert, wobei gelbe Nadelchen erhalten werden.

Ausbeute: 1,0 g (37,2 % d.Th.)

Fp.: 116-117,5° C

Analyse: $C_{21}H_{16}$ (268,4)	ber.: C 93,99	H 6,01
	gef.: C 93,86	H 6,03

IR-Spektrum: $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$: CH-Waggingschwingung: 966 cm^{-1}

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max.}}$: 367 m μ

NMR-Spektrum: $-\text{CH}_2-$ 5,85 τ (Singulett); $>\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 2,9 - 3,4 τ (Multipllett); arom. Protonen: 2,3 - 2,8 τ

2.3. Pyracen

Eine Suspension von 3,0 g (5 mmol) 5-Brommethyl-acenaphthen-

6-methyltriphenylphosphoniumbromid) aus Versuch 1.7. in 50 ml absolutem t-Butanol wird wie üblich langsam mit einer Lösung von 10 mMol Kalium-t-butanolat in 20 ml absolutem t-Butanol versetzt. Die dunkelrote Ylidlösung entfärbt sich weitgehend nach Zusatz von 2 ml Wasser. Man rührt noch einige Zeit, kocht kurz auf, zieht das Lösungsmittel ab und extrahiert den Rückstand mehrmals mit Äther. Da der Nachweis auf Triphenylphosphin ⁴⁸⁾ positiv ausfällt, wird der Äther abgedampft, die verbleibende hellbraune Masse mit Benzol aufgenommen und nach Zugabe von 0,5 ml Methyljodid 30 min gekocht. Die abfiltrierte Lösung hinterläßt beim Eindampfen braungelbe Kristalle, die bei 140-160°/0,05 Torr sublimieren. Umkristallisieren des Sublimats aus Methanol liefert ganz schwach braungelbe Nadeln. Die Schmelzpunktbestimmung muß in einer zugeschmolzenen Kapillare geschehen.

Ausbeute: 0,19 g (21,1 % d.Th.)

Fp.: 215-217° C (Fp.Lit.²²⁾): 218-220° C)

Analyse: C ₁₄ H ₁₂ (180,2)	ber.: C 93,29	H 6,71
	gef.: C 93,24	H 6,72

NMR-Spektrum: aliph. Protonen: 6,55τ (Singulett); arom. Protonen: 2,8τ (Singulett)

2.4.1. Tetralin

In einem Schlenkrohr werden 8,3 g (15 mMol) fein pulverisiertes Phosphoniumsalz (aus Versuch 1.3.) in 200 ml absolutem Äther suspendiert und unter magnetischem Rühren und Kühlen mit Eiswasser mit einer Lösung von 15 mMol Lithiumbutyl in 3 ml Äther versetzt. Die tiefrote Ylidlösung wird einen Tag bei R.T. gerührt, wobei die Farbe nach hellrot umschlägt und ein weißer Bodenkörper sich abscheidet. Man kocht noch 2 h unter Rückfluß, wobei weitere Aufhellung stattfindet, und kühlt auf etwa 5° ab. Bei Zugabe von weiteren 15 mMol Lithiumbutyl löst sich das auskristallisierte Phosphoniumsalz zu einer intensiv roten Ylidlösung auf. Sie wird nach 30 min Rühren mit 5 ml Wasser versetzt, wobei vollständige Entfärbung auftritt. Man zieht

den Äther ab und unterwirft den Rückstand der Wasserdampfdestillation. Das Destillat wird mehrmals ausgeäthert und die Ätherlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Der nach dem Abziehen des Äthers hinterbleibende, schwach gelbe Rückstand ergibt bei der Destillation im rotierenden Kugelrohr eine farblose Flüssigkeit. Die Identität der dargestellten Verbindung mit Tetralin wurde durch IR- und NMR-Spektren sowie das Gaschromatogramm bewiesen. Versuchsbedingungen hierzu siehe Versuch 2.1.1.

Retentionszeit von Tetralin: 24 min.

Ausbeute: 1,31 g (66 % d.Th.)

Kp.: 77-80°/11 Torr

Analyse: $C_{10}H_{12}$ (132,2)	ber.: C 90,85	H 9,15
	gef.: C 89,98	H 9,37

2.4.2. 1-Benzyliden-tetralin

Nach der allgemeinen Vorschrift auf Seite 51 wird eine Suspension von 11,1 g (20 mMol) Phosphoniumsalz (aus Versuch 1.3.) in 150 ml absolutem t-Butanol mit einer Lösung von 40 mMol Kalium-t-butanolat in 80 ml t-Butanol zur Reaktion gebracht. Zur dunkelroten Ylidlösung werden 2,1 g (20 mMol) frisch destillierten Benzaldehyds gefügt, wobei innerhalb 2-3 min Entfärbung auftritt. Nach 30 min Rühren bei 60° wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert. Durch Behandeln mit Äther trennt man das Kaliumbromid und einen Großteil des Triphenylphosphinoxids ab, wobei ein gelbes Öl resultiert. Es wird in einer Kugelrohrdestillationsapparatur bei 0,2 Torr destilliert: nach einem geringen Vorlauf geht die Hauptfraktion über, die noch ein zweites Mal destilliert wird. Aus dem Gemisch von Kaliumbromid und Triphenylphosphinoxid und dem Destillationsrückstand konnten insgesamt 89 % d.Th. Triphenylphosphinoxid isoliert werden, Fp. 154°.

Ausbeute: 3,18 g (72,2 % d.Th.)

Kp.: 125-130°/0,2 Torr

Analyse: $C_{17}H_{16}$ (220,3)	ber.: C 92,68	H 7,32
	gef.: C 92,60	H 7,27

IR-Spektrum: C=C - Valenzschwingung: 1615 cm^{-1}
 Ringdeformation des Sechsringes: 962 cm^{-1}

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max.}}$: $283\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 28300$)

NMR-Spektrum: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 8,25 τ (Quintett); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$
 7,3 τ (Triplett); $>\text{C}=\text{CH}-$ und arom. Protonen:
 2,3-3,1 τ

Massenspektrum: $e/m = 220$

2.4.3. Osmiumtetroxid-Perjodat-Spaltung von 1-Benzyliden-tetralin¹⁸⁾

0,44 g (2 mMol) 1-Benzyliden-tetralin werden in 15 ml aldehyd-freiem Tetrahydrofuran und 5 ml Wasser gelöst und mit 15 mg OsO_4 und 1,2 g NaJO_4 oxidiert; Durchführung und Aufarbeitung siehe Versuch 2.1.3. Das Gemisch der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Tetralon-1 und Benzaldehyd wird im Exsiccator über CaCl_2 getrocknet und wiegt 1,02 g (84,3 % d.Th.). Es wird durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G mit absolutem Benzol als Laufmittel getrennt und identifiziert. Die Platte war zuvor 10 min bei 105° aktiviert worden.

2.4.4. 1-Cinnamyliden-tetralin

Zu einer aus 20 mMol Phosphoniumsalz und 40 mMol Kalium-t-butanolat in absolutem t-Butanol dargestellten Ylidlösung (Versuch 2.4.2.) gibt man 2,7 g (20,2 mMol) frisch destillierten Zimtaldehyd und arbeitet den Ansatz wie auf Seite 55 beschrieben auf. Der nach dem Verdunsten des Äthers übrigbleibende gelbbraune Rückstand wird aus 60 ml Äthanol umkristallisiert, wobei 2,23 g (45 % d.Th.) gelbe Kristalle erhalten werden. Durch weiteres Umkristallisieren entstehen hellgelbe, endlich fast völlig farblose, dünne, viereckige Plättchen, die im Exsiccator getrocknet werden.

Ausbeute: 1,87 g (38 % d.Th.)

Fp.: $103-104^\circ\text{ C}$

Analyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}$ (246,3)

ber.: C 92,68

H 7,37

gef.: C 93,03

H 7,42

IR-Spektrum: $\text{H} \text{--} \text{C}=\text{C} \text{--} \text{H}$: CH-Waggingschwingung: 964 cm^{-1}
 Ringdeformation des Sechsrings: 972 cm^{-1}

UV-Spektrum: λ_{max} : $345 \text{ m}\mu$

NMR-Spektrum: $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 8,15 τ (Quintett); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 7,3 τ (Triplett); $>\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ 3,6 τ ; 3,35 τ ; 3,2 τ (Singulett); arom. Protonen: 2,3 - 3,1 τ

2.4.5. Osmiumtetroxid-Perjodat-Spaltung von 1-Cinnamyliden-tetralin

0,5 g (2 mMol) 1-Cinnamyliden-tetralin werden in 25 ml aldehydfreiem Tetrahydrofuran und 7 ml Wasser gelöst und mit 25 mg OsO_4 10 min gerührt. Zur dunkelbraunen Lösung fügt man innerhalb von 60 min 2,1 g fein pulverisiertes NaJO_4 und rührt noch 60 min, wobei sie sich entfärbt. Man extrahiert sie mehrmals mit Äther und versetzt die vereinigten Auszüge mit der äquivalenten Menge einer alkoholischen, schwefelsauren Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Anschließend wird 30 min unter Rückfluß erhitzt, um die Bildung des Glyoxalosazons zu beschleunigen. Nach dem Verdampfen des Äthers wird abgesaugt; es werden 1,87 g (91 % d.Th.) eines Gemisches von Benzaldehyd- und Tetralon-(1)-2,4-dinitrophenylhydrazon und Glyoxal-2,4-dinitrophenyl-osazon erhalten. Es kann durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G, das 10 min bei 100° aktiviert worden ist, mit absolutem Benzol als Laufmittel getrennt und identifiziert werden.

2.5.1. o-Hydroxymethyl-o'-(2-hydroxyäthyl)-diphenyl

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rührer und Rückflußkühler werden 300 ml absoluter Äther vorgelegt und dazu unter Rühren 7,6 g (0,2 Mol) gepulvertes Lithiumalanat portionsweise gegeben. Nun läßt man eine Lösung von 28,4 g (0,1 Mol) o-Methoxycarbonyl-o'-(methoxycarbonylmethyl)-diphenyl in 200 ml absolutem Äther so zutropfen, daß der Äther nicht zu stark siedet. Die Zugabe ist nach 40 min beendet. Man erwärmt noch 1,5 h unter Rückfluß und kühlt dann mit einer Eis-Kochsalz-Mischung

auf etwa -15° ab. Die Zersetzung wird vorsichtig durch tropfenweise Zugabe von 20 ml Wasser vorgenommen. Die ausgeschiedenen Hydroxide werden durch 350 ml 10%ige Schwefelsäure in Lösung gebracht. Man trennt die Ätherschicht ab, extrahiert die wäßrige Phase noch zweimal mit Äther und trocknet die vereinigten Auszüge über wasserfreiem Natriumsulfat. Nach dem Abziehen des Äthers verbleibt ein fast farbloser Rückstand, der in der fünffachen Menge siedenden Benzols aufgelöst wird. Beim Abkühlen kristallisiert das Diol in großen, farblosen Kristallen aus.

Ausbeute: 21,05 g (92,2 % d.Th.)

Fp.: $99-100^{\circ}$ C

Analyse: $C_{15}H_{16}O_2$ (228,3)

ber.: C 78,92 H 7,06

gef.: C 79,09 H 6,94

2.5.2. o-Brommethyl-o'-(2-bromäthyl)-diphenyl

800 g 48%ige Bromwasserstoffsäure werden in einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer auf etwa 100° erhitzt. Man fügt unter Rühren portionsweise 20,5 g (0,09 Mol) gepulvertes Diol aus Versuch 2.5.1. hinzu und hält 3 h auf $120-140^{\circ}$. Nach dem Abkühlen wird das als rotbraunes Öl auf der Säure schwimmende Dibromid in Benzol aufgenommen und die wäßrige Phase einmal mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden zunächst mit verdünnter Bicarbonatlösung geschüttelt, wobei die dunkle Farbe der benzolischen Lösung sich plötzlich aufhellt. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser trocknet man über wasserfreiem Natriumsulfat. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand wird im Hochvakuum destilliert, wobei sich etwas Bromwasserstoff abspaltet. Das Dibromid erhält man in Form eines schwach gelblichen, zähen Öls, das auch bei längerem Aufbewahren nicht kristallisiert.

Ausbeute: 28,5 g (80,5 % d.Th.)

Kp.: $155-156^{\circ}/0,08$ Torr

Analyse: $C_{15}H_{14}Br_2$ (354,1)

ber.: C 50,88 H 3,99

gef.: C 51,36 H 4,06

2.5.3. 1,2,3,4-Dibenzo-cycloheptadien-1,3 ^{25,}

Eine Suspension von 6,16 g (10 mMol) Phosphoniumsalz aus Versuch 1.5. in 120 ml absolutem t-Butanol wird mit einer Lösung von 20 mMol Kalium-t-butanolat in 50 ml absolutem t-Butanol umgesetzt, wie auf Seite 51 beschrieben. Die dunkelorange Ylidlösung färbt sich beim Versetzen mit 5 ml Wasser gelb. Das Reaktionsgemisch wird noch 30 min bei R.T. gerührt und im Wasserbad erhitzt, bis keine weitere Aufhellung mehr stattfindet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer hinterbleibt ein öliger Rückstand, der beim Verreiben mit 15 ml Petroläther kristallin erstarrt. Man kühlt auf 0°, saugt ab und dampft das Filtrat ein. Der dunkelgelbe, ölige Rückstand wird im rotierenden Kugelrohr destilliert, wobei eine farblose Flüssigkeit übergeht.

Ausbeute: 800 mg (41,1 % d.Th.)

Kp.: 100-110°/0,2 Torr

Analyse: C₁₅H₁₄ (194,3)

ber.: C 92,74 H 7,26

gef.: C 92,78 H 7,31

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max.}}$: 247 m μ

NMR-Spektrum: -CH₂-CH₂-CH₂- 7,85 τ (Multipllett); -CH₂-CH₂-CH₂- 7,55 τ (Triplet); arom. Protonen: 2,7 - 2,9 τ

Massenspektrum: e/m = 194

2.5.4. 1,2,3,4-Dibenzo-5-benzyliden-cycloheptadien-1,3

Man stellt aus 6,16 g (10 mMol) Phosphoniumsalz wie im vorigen Versuch eine Ylidlösung her und versetzt sie mit 1,1 g (10,4 mMol) frisch destilliertem Benzaldehyd. Nach kurzer Zeit schlägt die rote Farbe nach hellgelb um. Abdestillieren des Lösungsmittels und Extrahieren des Rückstandes mit Äther liefern ein Rohprodukt, das in benzolischer Lösung zweimal an je 200 g neutralem Aluminiumoxid chromatographisch gereinigt wird. Es resultieren 1,65 g (58,5 % d.Th.) farblose Kristalle vom Fp. 108-112°, die sich aus Methanol umkristallisieren lassen.

Ausbeute: 1,3 g (46 % d.Th.)

Fp.: 112-113° C

Analyse: $C_{22}H_{18}$ (282,4)	ber.: C 93,57	H 6,43
	gef.: C 93,53	H 6,55

IR-Spektrum: C=C - Valenzschwingung: 1615 cm^{-1}

UV-Spektrum: $\lambda_{max.}$: 251 m μ (ϵ = 28800)

NMR-Spektrum: α -CH₂- 7,25 τ (Triplett); β -CH₂-6,75 τ
(Multiplett); γ -C=CH- 3,65 τ (Triplett); arom.
Protonen: 2,5 - 3,1 τ

Massenspektrum: e/m = 282

2.5.5. 1,2,3,4-Dibenzo-5-cinnamyliden-cycloheptadien-1,3

Zu einer wie in Versuch 2.5.4. dargestellten dunkelorange-
n Ylidlösung wird 1,33 g (10,1 mMol) frisch destillierter Zimt-
aldehyd gefügt. Die Färbung verschwindet nur langsam. Nach
Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und
der Rückstand mit Äther vom Triphenylphosphinoxid und Kalium-
bromid befreit. Nach Entfernung des Äthers bleibt ein Öl zu-
rück, das in wenig Benzol gelöst in zwei Ansätzen der chroma-
tographischen Reinigung an Aluminiumoxid unterworfen wird.
Man erhält hierbei zuerst den Kohlenwasserstoff, der im UV-
Licht fluoresciert, gefolgt vom unumgesetzten, nicht fluores-
cierenden, aber gelb gefärbten Zimtaldehyd. Das Benzol wird
abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum in einer Kugelrohr-
destillationsapparatur destilliert. Dabei geht ein gelbliches,
äußerst zähes Öl über, das sich nicht zur Kristallisation
bringen läßt.

Ausbeute: 1,65 g (53,5 % d.Th.)

Kp.: 140-150°/0,001 Torr

Analyse: $C_{24}H_{20}$ (308,4)	ber.: C 93,46	H 6,54
	gef.: C 93,01	H 6,84

Molekulargewicht: gef.: 313

2.6. 1,2.4,5-Dibenzo-cycloheptadien-1,4

6,16 g (10 mMol) Diphenylmethan-2-brommethyl-2'-(methyltriphenylphosphoniumbromid) aus Versuch 1.8. werden in absolutem t-Butanol suspendiert und mit 20 mMol Kalium-t-butanolat versetzt, wie in der allgemeinen Vorschrift auf Seite 51 beschrieben. Die entstandene orangerote Ylidlösung wird durch Zugabe von 2 ml Wasser schwach rosa und beim nachfolgenden Erhitzen farblos. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein Rückstand, der mit Äther extrahiert wird. Man dampft den Äther ab und reinigt das gelbe Produkt durch Chromatographie an 150 g Aluminiumoxid. Die ersten Fraktionen hinterlassen beim Eindunsten gelbe Krusten. Sie werden gemeinsam aus Methanol umkristallisiert, wobei ganz schwach gelbe Kristalle resultieren.

Ausbeute: 0,4 g (20,6 % d.Th.)

Fp.: 75-76° C (Fp.Lit.³⁰): 77-78° C)

Analyse: C ₁₅ H ₁₄ (194,3)	ber.: C 92,73	H 7,27
	gef.: C 92,81	H 7,51

UV-Spektrum: $\lambda_{\text{max.}}$: 217 m μ

NMR-Spektrum: -CH₂-CH₂- 6,95 τ (Singulett); -CH₂- 6,0 τ (Singulett); arom. Protonen 3,05 τ (Singulett)

3. Verseifung von Monophosphoniumsalzen mit wäßriger Natronlauge

3.1. o-Methyl-benzylalkohol 37)

Man löst 10,5 g (20 mMol) 1-Brommethyl-phenylen-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid) aus Versuch 1.1. in 600 ml heißem Wasser und filtriert die schwach trübe Lösung. Bei Zufügen von 20 ml 1n Natronlauge unter Rühren tritt eine grüngelbe Trübung auf, die bald weiß wird. Nach Zugabe von weiteren 30 ml Lauge hält man noch 1 h auf 50° und äthert die erkaltete Reaktionsflüssigkeit mehrmals aus.

Die über Natriumsulfat getrockneten Auszüge hinterlassen beim Abziehen des Lösungsmittels ein bräunliches Öl. Durch Destillation in einer Mikroapparatur wird eine gelbliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 120°/15 Torr erhalten. Sie kann an 100 g neutralem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe III mit Benzol/Chloroform (1:1) chromatographisch gereinigt werden. Zuerst wird die gelbe Verunreinigung eluiert; die nachfolgende Lösung hinterläßt beim Eindampfen ein fast farbloses Öl, das im Kühlschrank kristallin erstarrt.

Der Destillationsrückstand enthält 66 % d.Th. Triphenylphosphinoxid vom Fp. 155°.

Ausbeute: 2,0 g (81,9 % d.Th.)

Fp.: 36,5-37° C (Fp.Lit.³⁷⁾: 36° C)

Analyse: $C_8H_{10}O$ (122,2)	ber.: C 78,65	H 8,25
	gef.: C 78,99	H 8,00

NMR-Spektrum: $-CH_3$ 7,85 τ ; $-OH$ 6,45 τ ; $-CH_2-$ 5,6 τ ; arom. Protonen: 3,0 τ (jeweils ein Singulett)

3.2. Indan

Eine Lösung von 10,8 g (20 mMol) 1-(2-Bromäthyl)-phenylen-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid) aus Versuch 1.2. in 800 ml heißem Wasser wird, wie in Versuch 3.1. beschrieben, durch 100 ml 1n Natronlauge verseift. Vorübergehend ist das Auftreten einer gelben Suspension zu beobachten. Die Aufarbeitung

erfolgt wie im vorhergehenden Beispiel. Zuletzt wird der Äther vorsichtig über eine kleine Spiegelkolonne abdestilliert und die hinterbleibende gelbliche Masse der Kugelrohrdestillation unterworfen.

Aus dem Rückstand können 54 % d.Th. Triphenylphosphinoxid isoliert werden. Die bei 30-130°/13 Torr übergehende Flüssigkeit wiegt 1,9 g und wird durch präparative Gaschromatographie in drei Komponenten zerlegt.

Gerät: Aerograph Autoprep 705 mit F.I.D. - Aluminiumsäule 3,8 m x 8 mm mit 30 % SE-30 auf Chromosorb-W, Temperatur 170°. - Trägergas: Stickstoff, 400 ml/min.

a) o-Methylstyrol

Retentionszeit: 8 min

Ausbeute (berechnet): 0,18 g (7,6 % d.Th.)

Analyse: C_9H_{10} (118,2)	ber.: C 91,47	H 8,53
	gef.: C 91,18	H 8,49

UV-Spektrum: $\lambda_{max.}$: 245 m μ

NMR-Spektrum: $-CH_3$ 7,7 τ (Singulett); $=CH_2$ 4,3 - 4,9 τ (Multiplett); $-CH=$ 3,05 - 3,4 τ (Multiplett); arom. Protonen: 2,6 - 3,05 τ

b) Indan

Retentionszeit: 10 min

Ausbeute (berechnet): 1,44 g (61 % d.Th.)

Analyse: C_9H_{10} (118,2)	ber.: C 91,47	H 8,53
	gef.: C 91,40	H 8,54

NMR-Spektrum: $-CH_2-\underline{CH_2}-CH_2-$ 8,05 τ (Quintett); $-\underline{CH_2}-CH_2-\underline{CH_2}-\tau$ 7,2 (Triplett); arom. Protonen: 3,05 τ

c) 2-(2-Bromäthyl)-toluol

Retentionszeit: 18 min

Ausbeute (berechnet): 0,3 g (7,5 % d.Th.)

Analyse: $C_9H_{11}Br$ (199,1)	ber.: C 54,30	H 5,57
	gef.: C 54,91	H 5,96

NMR-Spektrum: $-\text{CH}_3$ 7,75 τ (Singulett); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 6,5 - 7,3 τ (Multipllett); arom. Protonen: 3,05 τ

3.3. Tetralin

11,1 g (20 mMol) 1-(3-Brompropyl)-phenylen-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid) werden, wie in Versuch 3.2. beschrieben, verseift und aufgearbeitet. Die Kugelrohrdestillation bei 13 Torr gibt zwei Fraktionen: 1) 2,1 g bei 40-130° und 2) 1,0 g bei 130-190°. Der aus Cyclohexan umkristallisierte Rückstand der Destillation liefert 51 % d.Th. Triphenylphosphin-oxid vom Fp. 155°.

Die gaschromatographische Untersuchung zeigt, daß die zweite Fraktion weitgehend einheitlich ist, die erste dagegen zwei Substanzen enthält. Da die weitere Trennung durch Destillation unbefriedigend verläuft, wird diese Fraktion durch präparative Gaschromatographie zerlegt; die Bedingungen sind die gleichen wie in Versuch 3.2.

a) Tetralin

Retentionszeit: 17 min

Ausbeute (berechnet): 0,95 g (35,9 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (132,2)	ber.: C 90,85	H 9,15
	gef.: C 91,08	H 9,34

b) 2-(3-Brompropyl)-toluol

Retentionszeit: 41 min

Ausbeute (berechnet): 1,95 g (45,7 % d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{Br}$ (213,1)	ber.: C 56,36	H 6,15
	gef.: C 56,45	H 6,40

NMR-Spektrum: $-\text{CH}_3$ 7,75 τ (Singulett); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ 7,9 τ (Multipllett); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ 7,35 τ (Triplet); $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ 6,7 τ (Triplet); arom. Protonen: 3,0 τ

3.4. 1-Methyl-8-hydroxymethyl-naphthalin

5,76 g (10 mMol) 1-Brommethyl-naphthylen-8-(methyltriphenylphosphoniumbromid) aus Versuch 1.6. werden wie in Versuch 3.1. verseift. Dabei tritt zeitweise eine gelbe Trübung auf. Die Ätherauszüge hinterlassen beim Eindampfen eine braungelbe, schmierige Masse, die mit Benzol an 180 g neutralem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe III chromatographiert wird. Nach etwas gelbem Vorlauf fängt man eine farblose Lösung auf. Sie wird stark eingeeengt, bis die Abscheidung von farblosen Kristallen beginnt.

Mit Methanol kann Triphenylphosphinoxid in 47%iger Ausbeute eluiert werden, Fp. 153°.

Ausbeute: 1,24 g (72 % d.Th.)

Fp.: 95-96° C

Analyse: $C_{12}H_{12}O$ (172,2)	ber.: C 83,69	H 7,02
	gef.: C 83,47	H 6,98

NMR-Spektrum: -OH 7,6 τ ; -CH₃ 7,15 τ ; -CH₂- 5,05 τ (jeweils ein Singulett); arom. Protonen: 2,3 τ und 2,7 τ

3.5. 2-Methyl-2'-hydroxymethyl-diphenyl

6,0 g (10 mMol) Diphenyl-2-brommethyl-2'-(methyltriphenylphosphoniumbromid) aus Versuch 1.4. werden wie in Versuch 3.1. verseift. Vorübergehend erscheint eine gelbgrüne Trübung. Die Aufarbeitung erfolgt wie im vorhergehenden Experiment. Das Rohprodukt läßt sich aus Benzol/Petroläther (1:5) umkristallisieren. Triphenylphosphinoxid fällt in 44%iger Ausbeute an.

Ausbeute: 1,0 g (50,5 % d.Th.)

Fp.: 89-89,5° C

Analyse: $C_{14}H_{14}O$ (198,3)	ber.: C 84,81	H 7,12
	gef.: C 85,10	H 7,23

NMR-Spektrum: -CH₃ 8,0 τ ; -OH 7,5 τ ; -CH₂- 5,7 τ (jeweils ein Singulett); arom. Protonen: 2,45 - 3,05 τ

3.6. 1,2.3,4-Dibenzo-cycloheptadien-1,3

6,16 g (10 mmol) Diphenyl-2-(2-bromäthyl)-2'-(methyltriphenylphosphoniumbromid) aus Versuch 1.5. werden wie in Versuch 3.1. verseift. Durch Extraktion mit Äther und nachfolgende Kugelrohrdestillation gewinnt man ein farbloses Öl. Es konnte auch durch mehrmalige Destillation nicht analysenrein erhalten werden, stimmte aber in den IR- und NMR-Spektren mit der in Versuch 2.5.3. dargestellten Verbindung überein. Beide Substanzen wiesen zudem bei der gaschromatographischen Untersuchung identische Retentionszeiten auf, und im Mischchromatogramm war keine Aufspaltung zu erkennen.

Gerät: 1605-5 Electrometer von RSCO mit F.I.D. (1:10 - Split).
Aluminiumsäule 4,0 m x 8 mm mit 0,01 % Ucon auf Glasperlen
(0,2 - 0,3 μ), Temperatur 150°.-
Trärgas: Stickstoff, 15 ml/min.

a) Nicht identifizierte Verunreinigung

Retentionszeit: 12 min; Gehalt (berechnet): 3 %

b) 1,2.3,4-Dibenzo-cycloheptadien-1,3

Retentionszeit: 21 min; Gehalt (berechnet): 97 %
Ausbeute (berechnet): 0,4 g (20,6 % d.Th.)
Kp.: 105-120°/0,3 Torr

4. Pyrolyse von Phosphoniumsalzen

4.1. Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von cyclischen Phosphoniumsalzen durch intramolekulare C-Alkylierung

Zu einer Suspension des offenkettigen Monophosphoniumsalzes in absolutem t-Butanol tropft man unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter magnetischem Rühren bei etwa 30° ein Äquivalent Kalium-t-butanolat, gelöst in absolutem t-Butanol. An der Eintropfstelle tritt sofort eine gelb- bis braunrote Färbung auf, die anfangs schnell, dann aber immer langsamer verschwindet. Es soll aber auch nach drei Minuten Rühren noch eine ganz schwache Färbung beobachtbar sein, damit sichergestellt ist, daß alles Monophosphoniumsalz umgesetzt worden ist. Gegebenenfalls ist etwas mehr Base zuzutropfen. Beim darauffolgenden Erwärmen auf 50-60° wird der Ansatz farblos. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand, um das cyclische Phosphoniumsalz abzutrennen, kurz mit Chloroform aufgeköcht, wobei Kaliumbromid ungelöst zurückbleibt. Man saugt ab und versetzt das Filtrat langsam unter Reiben mit Äther, bis die Abscheidung von Kristallen einsetzt.

9,10-Dihydrophenanthryl-9-triphenylphosphoniumbromid ist allerdings in Chloroform sehr schwer löslich. In diesem Falle läßt sich das Kaliumbromid mit warmem Wasser herauslösen. Indyl- und Tetralyl-triphenylphosphoniumbromid können auch in 1 - 2%iger wäßriger Lösung mit 1n Natronlauge hergestellt werden. Es wird kein trockenes Ausgangssalz und kein absolutes Lösungsmittel gebraucht, aber die Ausbeuten sind schlechter als bei Anwendung der Alkoholatmethode.

Vor der Umsetzung werden die Phosphoniumsalze bei 100° über Phosphorpentoxid im Hochvakuum mehrere Stunden getrocknet.

4.1.1. Indyl-1-triphenylphosphoniumbromid

Ansatz: 16,2 g (30 mMol) 1-(2-Bromäthyl)-phenylen-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid) aus Versuch 1,2., 3,37 g (30 mMol) Kalium-t-butanolat, 270 ml abs. t-Butanol.

Ausbeute: 12,53 g (91 % d.Th.)

Fp.: 220-222° C

Analyse: $C_{27}H_{24}BrP$ (459,4)

ber.: C 70,60 H 5,27

gef.: C 71,01 H 5,55

4.1.2. Tetralyl-1-triphenylphosphoniumbromid

Ansatz a) 27,7 g (50 mMol) 1-(3-Brompropyl-phenylen-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid) aus Versuch 1.3., 5,72 g (50 mMol) Kalium-t-butanolat, 350 ml abs. t-Butanol.

Ausbeute: 22,0 g (93 % d.Th.)

Fp.: 241-242° C

Analyse: $C_{28}H_{26}BrP$ (473,4)

ber.: C 71,04 H 5,54

gef.: C 71,71 H 5,88

Ansatz b) 11,85 g (20 mMol) 1-(3-Brompropyl)-phenylen-2-(methyltriphenylphosphoniumbromid), 21 ml 1n Natronlauge, 700 ml Wasser von 80°.

Ausbeute: 6,5 g (68,7 % d.Th.)

Fp.: 238-240° C

Analyse: $C_{28}H_{26}BrP$ (473,4)

ber.: C 71,04 H 5,54

gef.: C 71,81 H 5,95

4.1.3. Acenaphthyl-9-triphenylphosphoniumbromid

Ansatz: 11,5 g (20 mMol) 1-Brommethyl-naphthylen-8-(methyltriphenylphosphoniumbromid) aus Versuch 1.6., 2,25 g (20 mMol) Kalium-t-butanolat, 200 ml abs. t-Butanol.

Ausbeute: 8,8 g (88,8 % d.Th.)

Fp.: 268-270° C (Zers.)

Analyse: $C_{30}H_{24}BrP$ (495,4)

ber.: C 72,73 H 4,88

gef.: C 72,05 H 5,31

4.1.4. 9,10-Dihydrophenanthryl-9-triphenylphosphoniumbromid

Ansatz: 6 g (10 mMol) Diphenyl-2-brommethyl-2'-(methyltriphenyl-phosphoniumbromid), hergestellt in Versuch 1.4.,

1,12 g (10 mMol) Kalium-t-butanolat, 100 ml abs. t-Butanol.

Ausbeute: 4,11 g (78,9 % d.Th.)

Fp.: 221-223° C

Analyse: $C_{32}H_{26}BrP$ (521,5)

ber.: C 73,71 H 5,03

gef.: C 73,33 H 5,43

4.2.1. Inden

Die Pyrolyse wird in einer Kugelrohr-destillationsapparatur vorgenommen. In einen Rundkolben von 100 ml Inhalt füllt man 4,6 g (10 mMol) Indyl-1-triphenylphosphoniumbromid und setzt ein Kugelrohr an. In ihm befindet sich zum Zersetzungsgefäß hin ein Glaswollepropfen, damit kein Phosphoniumsalz hineingelangen kann. Die Temperatur wird bei einem Vakuum von 0,02 Torr innerhalb von 10 min auf 300° gesteigert, wobei sich in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kugel eine weiße Masse ansammelt. Beim Auftauen entweichen übelriechende, gasförmige Zersetzungsprodukte. Bei mehrmaligem Behandeln mit Äther hinterbleiben weiße Kristalle, die nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 193-195° aufweisen. Nach dem IR-Spektrum handelt es sich um Triphenylphosphinhydrobromid; der Mischschmelzpunkt zeigt keine Depression. Die Ausbeute beträgt 2,3 g (67 % d.Th.).

Beim Abdestillieren des Äthers über eine kleine Spiegelkolonne hinterbleibt eine gelbliche Flüssigkeit, die bei 50-80°/13 Torr schnell im Kugelrohr destilliert wird. Bei der fraktionierten Destillation in einer Mikroapparatur tritt teilweise Substanzveränderung unter Rotfärbung ein; eine kleine Fraktion erweist sich aber als einheitlich. Die Bestimmung ihrer Reinheit sowie der Gesamtausbeute erfolgt auf gaschromatographischem Wege.

Gerät: Fraktometer von Perkin-Elmer mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor. Glassäule 2,0 m x 4 mm mit 20 % Silikonöl auf geglühtem Kieselgur, Säulentemperatur 130°. - Trägergas: Helium, 100 ml/min.

Retentionszeit von Inden: 17 min.

Ausbeute (berechnet): 0,9 g (77,7 % d.Th.)

Kp.: 60°/13 Torr

Analyse: C_9H_8 (116,2)

ber.: C 93,06 H 6,94

gef.: C 92,57 H 7,24

UV-Spektrum: $\lambda_{max.}$: 247 m μ

NMR-Spektrum: $-CH_2-$ 6,75 τ (Multiplett); $-CH=CH-$ 6,65 τ und 3,25 τ (Multiplett); arom. Protonen: 2,6 - 3,1 τ

4.2.2. 1,2-Dihydronaphthalin

4,73 g (10 mMol) Tetralyl-1-triphenylphosphoniumbromid werden, wie in Versuch 4.2.1. beschrieben, bei 320° im Hochvakuum pyrolysiert. Erste Zersetzungsprodukte treten bereits bei 230° auf. Die Aufarbeitung liefert 2,2 g (64 % d.Th.) Triphenylphosphinhydrobromid und 1,15 g rohes Dialin im Siedebereich 100-130°/12 Torr, das durch fraktionierte Destillation in einer Mikroapparatur gereinigt wird. Bei der gaschromatographischen Untersuchung des Destillates unter den Bedingungen des vorigen Beispiels zeigt sich ein einziger Peak nach 33 min, allerdings mit einer kleinen Schulter.

Ausbeute (berechnet): 1,0 g (76,9 % d.Th.)

Kp.: 90°/17 Torr

Analyse: $C_{10}H_{10}$ (130,2)

ber.: C 92,26 H 7,74

gef.: C 92,59 H 7,76

UV-Spektrum: $\lambda_{max.}$: 258 m μ

NMR-Spektrum: $-CH=CH-$ 7,55 - 7,9 τ und 7,05 - 7,4 τ (Multipletts); $-CH_2-CH_2-$ 4,05 und 3,6 τ (Multipletts); arom. Protonen: 3,0 τ

4.2.3. Acenaphthylen

2,0 g (4 mMol) Acenaphthyl-9-triphenylphosphoniumbromid werden mit der doppelten Menge Seesand vermischt und bei 0,01 Torr in einer Sublimationsbirne im Ölbad auf 330° erhitzt. Ab 240° beginnt die Zersetzung unter Abscheidung gelber Kriställchen.

Nach 20 min wird das Sublimat mit Äther extrahiert, wobei 0,8 g (58 % d.Th.) Triphenylphosphinhydrobromid zurückbleiben. Die Ätherlösung hinterläßt beim Eindampfen eine rotbraune, schmierige Kristallmasse, die auf einem porösen Tonteller getrocknet wird. Man erhält ein kräftig gelbes Pulver, das durch vorsichtige Sublimation bei $65^{\circ}/0,1$ Torr grüngelbe Kriställchen ergibt.

Ausbeute: 0,4 g (65,8 % d.Th.)

Fp.: $90-91^{\circ}$ C (Fp.Lit.⁴⁶): 92° C)

Analyse: $C_{12}H_8$ (152,2)

ber.: C 94,70 H 5,30

gef.: C 95,01 H 5,19

UV-Spektrum: $\lambda_{max.}$: 229 m μ

NMR-Spektrum: -CH=CH- 3,2 τ (Singulett); arom. Protonen:
2,4 - 2,9 τ

4.2.4. Phenanthren

2,6 g (5 mMol) 9,10-Dihydrophenanthryl-9-triphenylphosphoniumbromid werden, wie in Versuch 4.2.3. beschrieben, zersetzt. Man arbeitet das Sublimat auf und erhält 1,1 g (64 % d.Th.) Triphenylphosphinhydrobromid und eine hellgelbe Masse, die aus Alkohol umkristallisiert weiße Kristalle vom Schmelzpunkt $90-93^{\circ}$ ergibt. Das Rohprodukt wird nochmals bei $85^{\circ}/0,1$ Torr sublimiert.

Ausbeute: 0,66 g (74 % d.Th.)

Fp.: $96-97,5^{\circ}$ C (Fp.Lit.⁴⁷): 99° C)

Analyse: $C_{14}H_{10}$ (178,2)

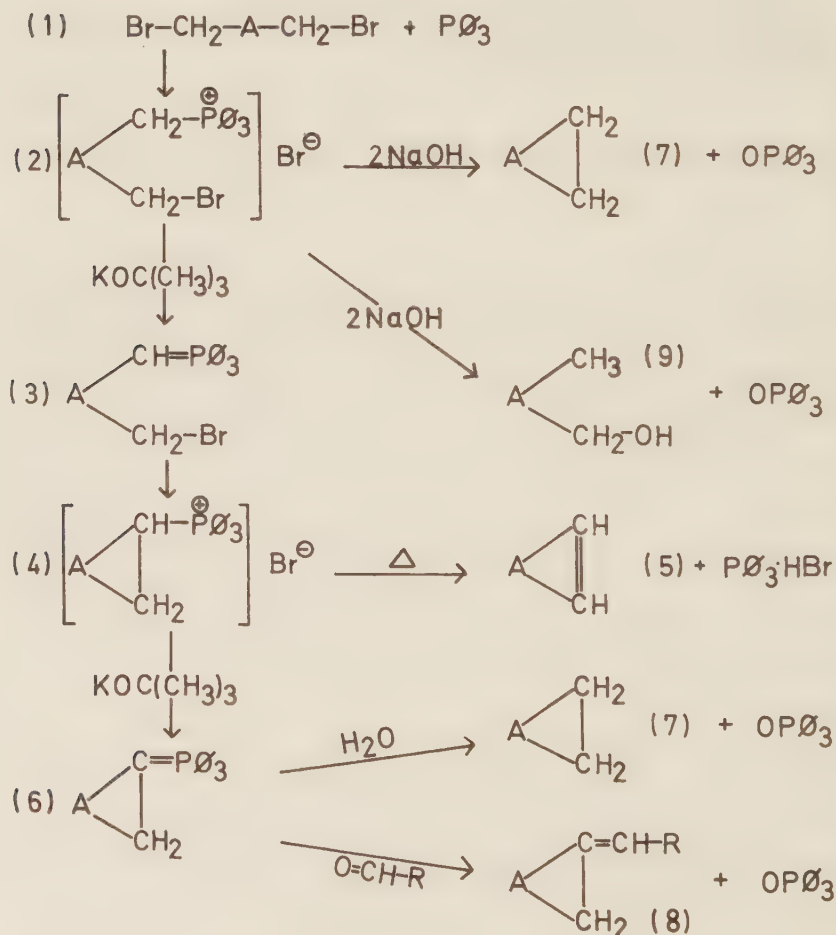
ber.: C 94,34 H 5,66

gef.: C 94,26 H 5,80

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank aussprechen, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit behilflich waren:
Herr Dipl. Chem. Dr. Geibel und Frau Nuding nahmen die NMR-Spektren an den Kernresonanzgeräten H-100 und C-60 der Firma Jeol auf. Die IR-Spektren wurden von Fräulein Schmidt auf dem Infrarot-Spektrometer Beckmann IR A 5 gemessen. Herr Dipl. Chem. Kunstmann und Herr Günthner nahmen die Massenspektren am Massenspektrometer Atlas CH4 B auf. Die C,H-Analysen wurden von Frau Brotanek und Herrn Zankl durchgeführt.
Zur Messung der UV-Spektren diente das Ultraviolett-Spektrophotometer Leitz Unicam Sp. 800.

E. Zusammenfassung

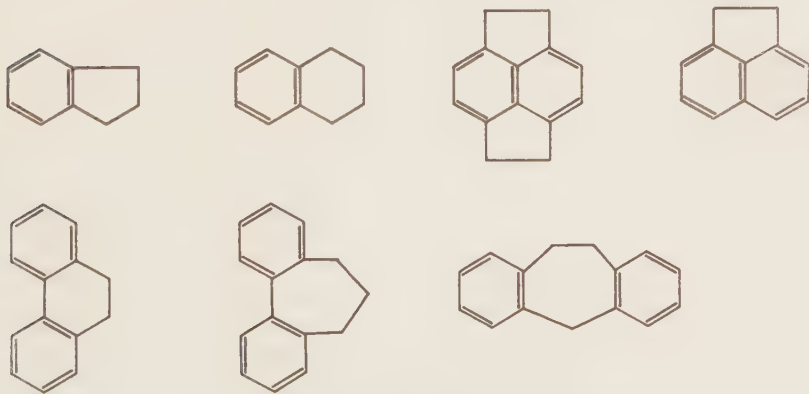
Dihalogenverbindungen (1) setzen sich in Benzol mit Triphenylphosphin zu monofunktionellen Phosphoniumsalzen (2) um. Durch Einwirkung von Kalium-t-butanolat entsteht ein Ylid (3), das sogleich den Ring zum cyclischen Phosphoniumsalz (4) schließt. Es läßt sich isolieren und der Pyrolyse unterwerfen, wobei ein Cycloolefin (5) gebildet wird.



Das Salz (4) kann aber auch ohne vorherige Abtrennung im "Eintopf-Verfahren" nochmals mit einem Mol der Base zur Reaktion gebracht werden, wobei das Ylid (6) entsteht. Seine Hydrolyse führt zum cyclischen Kohlenwasserstoff (7), die Wittig-Olefinierung mit Carbonylverbindungen zum Olefin (8) mit exocyclischer Doppelbindung.

In drei Fällen konnte das Phosphoniumsalz (2) auch mit überschüssiger wäßriger Natronlauge zum Kohlenwasserstoff (7) umgesetzt werden. Bei Anwendung äquimolarer Mengen von Salz und Natronlauge läßt sich ebenfalls das cyclische Phosphoniumsalz (4) isolieren. Dies deutet ebenso wie die bei Reaktionsbeginn kurzzeitig auftretende Gelbfärbung auf das momentane Vorliegen des Ylids (3) hin. Bemerkenswerter Weise erfolgt also der intramolekulare Ringschluß zum Salz (4) schneller als die Verseifung des hydrolyseempfindlichen Ylids (3). Ist durch besondere Umstände aber kein Ringschluß möglich, so geht das Ylid (3) in den Alkohol (9) über.

Die Methode erlaubte es, durch Knüpfen von Fünf-, Sechs- und Siebenringen folgende polycyclische Verbindungen und ihre Derivate mit exocyclischer Doppelbindung in α -Stellung aufzubauen:



Lebenslauf

Rudolf Härtl,

geboren am 26.1. 1938 in Komotau als Sohn des Disponenten Rudolf Härtl und seiner Ehefrau Gerda, geborene Günther.

Vom September 1944 bis Januar 1945 besuchte ich die Volksschule in Weipert-Neugeschrei (Sudetenland), vom September 1946 bis März 1949 die Volksschule in Lorsch (Hessen). Anschließend war ich Schüler des Realgymnasiums Heppenheim und der Oberrealschule Ansbach, an der ich im Juli 1958 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1958/59 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Dort legte ich im Februar 1962 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Juli 1964 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H.J. Bestmann führte ich vom August 1964 bis Juli 1965 die Diplomarbeit aus. Vom 1. August 1965 bis zum 30. November 1967 erhielt ich ein Promotionsstipendium der Volkswagenwerke.

Offsetdruck - Fotodruck

Josef Hogl

8520 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz,) Tel. 22990

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 2 29 90
